Beiträge zur Kenntnis der Arsenverbindungen des Naphtalins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

G. Ph. Karl Hoelzer,

aus Butzbach in Hessen.

ACAD. LANDRAT BIBL.

ROSTOCK

Ww. H. Winterberg's Buchdruckerei

1911.

Referent: Herr Professor Dr. A. Michaelis.

Meinen Eltern

in Verehrung und Dankbarkeit gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551525_0044

Einleitung.

Das durch die grundlegenden, systematischen Arbeiten von A. Michaelis erschlossene Gebiet der aromatischen Arsenverbindungen ist in den letztvergangenen Jahren wieder besonders in den Vordergrund des Interesses gerückt, da sich verschiedene Vertreter dieser Körperklasse als wirksame Arzneimittel zur Bekämpfung einiger der gefürchtesten Krankheiten erwiesen haben.

Es sei an dieser Stelle nur kurz an die grossen Erfolge erinnert, die Robert Koch (Expedition 1906—07) mit dem aminophenylarsinsauren Natrium bei der Behandlung der Schlafkrankheit erzielt hat.

Uhlenhuth, Gross, Bickel benutzten genanntes Natrium salz, (»Atoxyl«) erfolgreich im Kampfe gegen die Trypanosoma equiperdum, dem Erreger der verheerenden Dourine-Seuche der Pferde.

Weiter erstreckt sich das Verwendungsgebiet dieses Salzes auf die Behandlung der Malaria (Georgopulos) und des Febris recurrens (Czerkassow). Mit das wichtigste Resultat dieser Untersuchungen war die Erkenntnis Uhlenhuths, dass mit dem Atoxyl auch Heilerfolge bei Syphilis erreicht werden können.

Spätere Versuche mit dem inzwischen hergestellten Arsenophenol und dem Arsenophenylglycin ergaben, dass diese Körper weit geringere toxische Wirkung besassen, trotzdem aber einen grösseren therapeutischen Effekt auf Trypanosomen und Spirillen ausübten. Ein Abkömmling des von A. Michaelis schon früher erhaltenen Arsenobenzols, das Dioxydiamidoarsenbenzol, welches Ehrlich darstellte, findet in jüngster Zeit ausgedehnte Verwendung bei Syphilis und Paralyse (Alt, Münch. **Med. Wochenschrift 1910, Nr. 11).**

Aus diesen nur herausgegriffenen Angaben ist genügend ersichtlich, welche grosse Bedeutung diese aromatischen Arsenverbindungen schon heute für die Medizin haben.

Es dürfte deshalb auch nicht uninteressant sein einen Überblick über die Entwicklungsgeschichte der organischen Arsenverbindungen überhaupt zu geben.

Die ersten diesbezgl. Versuche stellte Cadet[1] in Paris im Jahre 1760 an, indem er arsenige Säure und Kaliumacetat der trockenen Destillation unterwarf. Er erhielt als Reaktionsprodukt eine braune, an der Luft rauchende Flüssigkeit von äusserst unangenehmen Geruche, die unter dem Namen »Cadets rauchende arsenikalische Flüssigkeit" bekannt wurde. Duraude[2] und Thénard wiederholten diese Versuche und bestätigten sie, ohne jedoch den Versuch zu machen die Natur dieser Substanz zu ergründen und ihre Zusammensetzung zu ermitteln.

Jahrzehnte vergingen, ohne dass dieser Verbindung grosse Beachtung geschenkt wurde. Erst im Jahre 1804 nahm Thénard[3] die Untersuchung wieder auf, konnte aber auch diesmal die Zusammensetzung der von ihm »Acétite oléoarsenicale« genannten Verbindung nicht ermitteln.

Von gleichem negativen Resultat waren die Arbeiten von Berzelins und Dumas.[4] 1834 wandte sich Bunsen[5] diesem Gebiete zu und nach vielen mühevollen und nicht gefahrlosen Versuchen gelang es ihm 1839 die richtige Zusammensetzung festzustellen.[6] Er ermittelte, dass hier ein sauerstoffhaltiger Körper von der Formel $As_2OC_4H_{12}$ vorlag, der mit Salzsäure destilliert ein Chlorarsin der Formel $As_2\text{-}Cl_2\text{-}C_4H_{12}$ gab.

---

[1]) Mém. de Math. et de Phys. des savant éstrang. 4, 623.
[2]) Morveau, Chim. pract. et theor. 3, 39.
[3]) Annal. Chem. 52, 54.
[4]) Annal. d. Chem. & Pharmac. 27, 148.
[5]) „ „ „ „ „ 24, 271.
[6]) „ „ „ „ „ 31, 175.

Weiter erhielt er die entsprechenden Jod-Brom-Fluor-Cyanverbindungen.

1842 liess er Zink in CO_2-Atmosphäre auf das erhaltene Chlorarsin einwirken und erhielt eine bei 170° unzersetzt siedende Flüssigkeit von ekelerregendem Geruche, die er auf Vorschlag von Berzelius »Kakodyl« nannte. Für diesen neuen Körper, den Bunsen »ein wahres organisches Element« bezeichnet, ermittelte er die Formel $As_2-(CH_3)_4$ und widerlegte damit die frühere irrige Annahme von der Existenz des Radikals $-As=(CH_3)_2$. Bunsen[7] beschloss 1843 diese Arbeit über das Kakodyl mit der Darstellung einer Kakodylsäure und deren Salzen, sowie einiger Salze der Sulfokakodylsäure. In den nachfolgenden Jahren beschäftigte sich Kekulé[8] mit der Konstitution dieser Verbindung und Frankland[9] kam zu der schon früher von Kolbe[10] vertretenen Ansicht, dass es sich um ein Arsendimethyl im Kakodyl handle.

Cahours und [illegible]che[11] bestätigen darauf diese Hypothese (1853) und erhielten durch Einwirkung von Jodmethyl auf Arsenzink ein Jodarsenmethylium. Landolt[12] stellte etwas später Aethylkakodylverbindungen her und beobachtete, dass bei der Destillation von Arsennatrium und Jodäthyl ein Gemenge von Aethylkakodyl und Arsentriäthyl entsteht.

Anschliessend hieran, gelang es Wöhler[13] die entsprechenden Propylverbindungen zu erhalten.

Auch Bayer[14] wandte (1858) dieser interessanten Körperklasse seine Aufmerksamkeit zu und die Entdeckung einer Anzahl

---

[7]) Annal. d. Chem. & Pharm. 46,1.
[8]) „ 106 129.
[9]) „ d. Chem. & Pharm. 71, 215.
[10]) Handwörterbuch 3, 442; 4, 222.
[11]) Compt. rend. 36, 100; 39, 541.
[12]) Ann. der Chem. & Pharm. 89, 301.
[13]) „ „ „ „ „ 103, 375.
[14]) „ „ „ „ „ 105, 265.

Monomethylarsenverbindungen ist das Ergebnis dieser Forschungen.

1859 brachte Cahours[15] eine Fortsetzung seiner früheren Arbeiten. Er hatte Tetramethylarsoniumverbindungen und Trimethylarsin erhalten.

A. W. von Hofmann[16] stellte dasselbe Arsentrimethyl aus Zinkmethyl und Arsentrichlord dar. Genannter Forscher[17] erhielt weitere interessante Arsoniumverbindungen, so das Vinyltrimethylarsoniumbromid, verschiedene Diarsoniumverbindungen und Gold- und Platindoppelsalze des Triaethylarsins. Cahours[18] beschrieb dann in einer folgenden Veröffentlichung Tripropylarsin $As=(C_3H_7)_3$ und As-Verbindungen mit gemischten Radikalen. wie Methyl-Diaethylarsin und Aethyl-Dimethylarsin.[19] Auch will er ein Pentamethylarsin[20] durch Einwirkung von $Zn(CH_3)_2$ auf $(CH_3)_3\,AsJ_2$ erhalten haben. Für die 5-Wertigkeit des Arsens wäre diese Verbindung ein evidenter Beweis, doch müssen diese Angaben mit gewisser Vorsicht aufgenommen werden.

Jackson[21] erhitzte Arsentrioxyd und Glycerin in Druckröhren auf 250° und erhielt so einen Glycerinarsenigsäureester $A_3H_5O_3As$.

Durch Erhitzen von arsensauren Silber und Jodalkylen auf 100° wurden dann Arsensäureester hergestellt. Auch an Versuchen As in den Acetessigester[22] einzuführen hat es nicht gefehlt, doch sind diese Experimente ohne Erfolg geblieben.

Alle diese bisher genannten Verbindungen erstreckten sich auf stickstofffreie Körper; im Nachfolgenden sei nun eine Zu-

---

[15]) Compt. rend. 49, 57.
[16]) Jahresberichte über Chemie & Physik 1855, 538.
[17]) Ann. d. Chem. & Pharm. Suppl. I. (275) 306.
[18]) J. 1873.
[19]) Ann. 122, 220.
[20]) „ 122, 338.
[21]) J. 1884, 931.
[22]) Schönbrodt, Ann. 253, 204.

sammenstellung der Arbeiten über die Einwirkung von Arsentrichlorid auf verschiedene Amine gegeben.

Die ersten Versuche in dieser Richtung unternahm Liebig und Wöhler,[23] indem sie $AsCl_3$ auf NH_3 einwirken liessen. Beide Forscher konnten aber für das Reaktionsprodukt keine Formel angeben.

Mit der gleichen Reaktion beschäftigte sich dann (1830) Besson,[24] Persoze,[25] Rose[26] und Pasteur,[27] kamen aber zu den verschiedensten Ergebnissen und die von ihnen aufgestellten Formeln sind nur mehr Angaben von erhaltenen Gemischen und befriedigen keineswegs.

Nach langjähriger Pause erschien dann eine Abhandlung von H. Schiff[28] über das Einwirkungsprodukt von $AsCl_3$ auf Anilin, welchem er die Zusammensetzung $As(NHC_6H_5HCl)_3$ zuspricht. Leeds[29] untersuchte das gleiche Produkt und stellte für dasselbe die Formel ($AsCl_3 + 3\,C_6H_5NH_2$) auf.

Zur selben Zeit etwa (1863) stellte auch Béchamps[30] Versuche an, um Arsen in organische Amine einzuführen und erhitzte zu diesem Zwecke arsensaures Anilin mit einem grossen Ueberschuss von Anilin auf etwa 200°. Er erhielt neben einem roten Farbstoff einen krystallisierenden Körper, den er seiner Konstitution nach für ein Anilid hielt und ihn als „Arsénanilide" bezeichnete. Erst in den letzten Jahren ist es Bertheim[31] gelungen, bei seinen Untersuchungen des Atoxyls unter Wiederholung der Béchamps'schen Reaktion, diesen irrtümlich als

---

[23]) Ann. 11, 149.
[24]) Compt. rend. 110, 1258–64.
[25]) Ann. d. Chim. et Phys. 1830.
[26]) Ann. 40, 242.
[27]) Journal d. Chim. et Pharmac. 13, 395.
[28]) Compt. rend. 56, 1095 und Zeitschr. für Chemie 1863, 6, 477.
[29]) Berichte 15, 1765.
[30]) Compt. rend. 56, I 1172, 1863.
[31]) Berichte 07, 40 III, 3292.

Anilid bezeichneten Körper als Aminophenylarsinsäure zu identifizieren.

Zurückgreifend auf die Versuche von Liebig und Wöhler arbeitete dann Landau[32] über die Einwirkung von Arsenbromür auf Ammoniak und kommt zu einer gleichen Formel wie früher Rose. Ferner lässt er Arsenbromür auf Aethylamin, Dipropylamin, Trimethyl- und Triaethylamin reagieren. Nach seinen Angaben käme für Aethylamin und Arsenbromür folgende Formel in Betracht:

$$(AsBr_3 + 4\ [C_2H_5NH_2] + H_2O).$$

Weiter untersuchte er in ihrem Verhalten zu $AsBr_3$ die aromatischen Amine Anilin, Diphenylamin, Diaethylanilin, Toluylendiamin, Chinolin und liess schliesslich auch $AsBr_3$ auf Triaethylphoshin einwirken. Die von ihm angegebenen Formeln sind jedoch ebenso wie diejenigen von Schiff und Leeds, später von Anschütz und Weyer[33] als falsch nachgewiesen worden.

Diese Forscher zeigten, dass bei der Reaktion von $AsCl_3$ auf Anilin ein Arsenanilidodichlorid, $As(C_6H_5NH)Cl_2$ Schmp. 87°, und ein Arsendianilidomonochlorid vom Schmelzpunkt 127° entsteht. Es gelang auch einen Arsenanilidodimethylester darzustellen. Ein aliphatisches Chlorarsin, das Diisobutylaminchlorarsin, erhielten A. Michaelis und Luxembourg[34] durch Einwirkung von $AsCl_3$ auf sekundär. Diisobutylamin als farblose Krystallmasse, die unter 15 mm Druck bei 125° siedet.

Diese Angaben geben einen Einblick in den Entwicklungsgang der Kenntnis der Verbindungen des Arsens mit organischen, grösstenteils aliphatischen Resten des Zeitraums von 1760–1873.

Ein weiteres grosses Arbeitsgebiet erschloss im Jahre 1875 A. Michaelis mit der Einführung des Arsens und Phosphors in die aromatische Reihe. Es gelang ihm die Darstellung von

[32]) Inaugural-Dissert. Berlin 1888.
[33]) Annal. 261, 279—297.
[34]) Berichte d. Chem. Ges. 29, 714.

Phenylchlorarsin, nachdem er schon einige Jahre früher die analoge Phosphorverbindung erhalten hatte.

Nach vielen Versuchen ergab sich als beste Darstellungsmethode dieses Arsins die Einwirkung von $AsCl_3$ auf Quecksilberdiphenyl.[35] Später wurden dann die primären Arsine von A. Michaelis auch durch Erhitzen von tertiären Arsinen mit überschüssigem Arsentrichlorid im zugeschmolzenen Rohr bei Temperaturen von 150 300° dargestellt:

$$R_3 \equiv As + 2AsCl_3 = 3As \begin{matrix} R \\ Cl_2 \end{matrix} .$$

Michaelis und La Coste[36] gewannen darauf das sekundäre Diphenylchlorarsin und dessen Derivate. Michaelis und und Weber[37] bearbeiteten die Gruppe der sekundären Arsine weiter und stellten fest, dass sich diese Arsine am zweckmässigsten aus dem entsprechenden Hg-Alphyl und primärem Chlorarsin erhalten lassen. Als erstes tertiäres Arsin erhielten Michaelis und La Coste[38] das Triphenylarsin, welches Michaelis schon früher bei dieser Reaktion als entstanden annahm, durch trockene Destillation von Monophenylarsinoxyd.

Michaelis und Reese[39] erweiterten dann die Darstellungsweise dieser Arsine durch eine sehr gute Methode, indem sie Natriumband auf eine aetherische Lösung von Arsentrichlorid und Halogenalphyl einwirken liessen. Mit der Auffindung der Darstellungsmethoden dieser drei Arsinklassen war der Weg für spätere Forschungen geebnet. Die folgenden Jahre brachten dann auch den fast vollständigen Ausbau dieses Gebietes durch A. Michaelis und dessen Schüler.

In rascher Reihenfolge entstanden die Arbeiten über die Arsenverbindungen der Phenyl-, Benzyl-, Tolyl-, Anisyl-, Xylyl-, Phenetyl-, Mesitylen-, Pseudocumyl-, Naphtylreihe.

---

[35]) Annal. 201, 184; 208, 1; 270, 134.
[36]) Inaug.-Dissert. Freiburg 1879.
[37]) „ Rostock 1893.
[38]) Berl. Ber. 11, 1887 und Inaug.-Dissert. Freiburg 1879.
[39]) Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 15, 1610.

Ebenso wurde die Art der Arsenverbindungen erheblich erweitert durch die Entdeckung der den Azoverbindungen entsprechenden Arsenoverbindungen, den Benzarsinsäuren, den Arsenbetaïnen, den Nitro- und Amidoderivaten, den geschwefelten Abkömmlingen und ähnlichen Körpern. Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die typischen Repräsentanten dieser Körperklassen und ihres Zusammenhanges untereinander. In neuester Zeit erschienen dann die Untersuchungen von Michaelis und Abel[40] über die orthosubstituierten Arsine und Phosphine der Anisylreihe und von Michaelis und Schultze über phosphor- und arsenhaltige Derivate des 1-Phenyl-3-Methylpyrazols.[41]

Verhältnismässig geringe Bearbeitung hatte seither die Naphtalinreihe gefunden. Herr Prof. A. Michaelis veranlasste mich daher weitere Untersuchungen über die Arsenverbindungen dieses Kohlenwasserstoffes anzustellen.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung neuer Naphtylverbindungen diente das α- und β-Naphtylchlorarsin. Zur Gewinnung dieser primären Arsine hielt ich mich anfangs an die Vorschrift von Michaelis und Schulte,[42] nach welcher man $AsCl_3$ auf Quecksilberdinaphtyl einwirken lässt. Die erzielten Ausbeuten stimmten mit den von Schulte angegebenen überein. Später gelang mir nun die Herstellung von α- und β-Trinaphtylarsin nach der Grignard'schen Synthese in sehr befriedigender Weise. Ich benutzte dann fernerhin diese beiden leicht und ganz rein zu erhaltene tertiären Arsine dazu, um mittelst $AsCl_3$ im Druckrohre zu den primären Arsinen zu gelangen. Büschler[43] hatte schon früher denselben Versuch zur Darstellung der primären Naphtylchlorarsine gemacht, schreibt darüber aber, dass es zweckmässiger sei die β-Verbindung vermittelst des Quecksilberdinaphtyls herzustellen, da das β-Tri-

[40]) Inaugural-Dissertation Rostock 1909.
[41]) Inaugural-Dissertation Rostock 1906.
[42]) Berl. Ber. 15, 1952.
[43]) Inaugural-Dissertation Rostock 1893.

Typus	$R - As Cl_2$	$R_2 = As Cl$	$R_3 = As$
	$R - As O$	$\begin{matrix} R_2 = As \\ R_2 = As \end{matrix} > O$	$R_3 = As O$
	$R - As S$	$R_4 As_2 S$	$R_3 = As S$
	$R . NO_2 - As (OH)_2$	$(RNO_2)_2 = As . OH$	$R_3 = As (OH)_2$
	$R - As (OCH_3)_2$	$R_2 = As (OC_2H_5)$	$(RNO_2)_3 = As O$
	$R . COOH - As (OH)_2$		$(RNO_2)_3 = AsCl_2 \mid (RNO_2Cl)_3 = AsCl_2$
	$R . As = As R$	$R_2 . As - As R_2$	
	$RNO_2 As = As RNO_2$	$(RNO_2)_2 As - As (RNO_2)_2$	$(RNO_2)_3 = As \mid (RClNO_2) = As$
	$RNH_2 As = As RNH_2$	$(RNH_2)_2 As - As (RNH_2)_2$	$(RNH_2)_3 = As \mid (RNHCOCH_3)_3 As$
	$\begin{matrix} R - As - J \\ \quad\vert \\ R - As - J \end{matrix}$		
	$R - As H_2$	$R_2 = As H$	$R_3 = As$
	$R - As (CH_3)_2$	$R_2 = As CH_3$	
	$R - As (CH_3)_2 . CH_3 J$	$\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix} > As < \begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3J. \end{matrix}$	$R_3 = As . CH_3 . J$ $R_3 = As . CH_3 . OH$
	$R < \begin{matrix} As (CH_3)_3 \\ CO \text{———} O \end{matrix}$		
	$\begin{matrix} R \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix} > As < \begin{matrix} CH_2 \\ O \end{matrix} > CO$		$R_3 = As < \begin{matrix} CH_2 \\ O \end{matrix} > CO$
	$R < \begin{matrix} COOH \\ As (C_2H_5)_2 \end{matrix}$		$R_3 = As < \begin{matrix} CH_2 \\ O \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ R \end{matrix}$
	$R - As Cl_4$	$R_2 = As Cl_3$	
	$R - As O Cl_2$		$R_3 \quad As Cl_2 \quad R_3 - As . HgCl_3$
	$R - As O(OH)_2$	$R_2 = As O . OH$	$R_3 \quad As OH Cl \mid R_3 - As J_4$
	$R - As O_2$		
	$R - As S(SNH_4)_2$		
	$R - As S_2$		
	$\begin{matrix} R - As = S \\ \quad\vert \\ R - As = S \end{matrix} > S$	$[(R)_2 As]_2 S_2$	
	$R . NO_2 - As O(OH)_2$	$(R . NO_2)_2 As O . OH$	
	$R . NH_2 - As O(OH)_2$		
	$R . N(CH_3)_2 - As O$		
	$R . N(CH_3)_2 - As O(OH)_2$		
	$R < \begin{matrix} COOH \\ As O(OH)_2 \end{matrix}$	$(R . COOH)_2 As O . OH$	$O . As < \begin{matrix} R_2 \\ II \\ R, \cdot COOH \end{matrix} \mid S \cdot As < \begin{matrix} R_2 \\ II \\ R, \cdot COOH \end{matrix}$
	$R < \begin{matrix} COOH \\ NO_2 \\ As O . (OH)_2 \end{matrix}$		
	$R < \begin{matrix} COOH \\ COOH \\ As O . (OH)_2 \end{matrix}$		$O . As < \begin{matrix} R \\ II \\ (R, COOH)_2 \end{matrix}$
			$(OH)_2 = As \equiv (R . COOH)_3$
			$\begin{matrix} R \\ O \end{matrix} > As < [R, \cdot (COOH)_2]_2$
			$O . As < \begin{matrix} R \\ IV \\ [R, \cdot (COOH)_3]_2 \end{matrix}$

naphtylarsin »relativ schwer zugänglich sei«. Durch die bequeme, raschere Reindarstellung des β-Trinaphtylarsins ist es jedoch sehr wohl möglich diesen Weg einzuschlagen und selbst eine etwas geringere Ausbeute wird durch Verbilligung und Zeitersparnis wieder wett gemacht. Die Darstellungsweise der beiden Trinaphtylarsine ist im experimentellen Teile genau beschrieben.

Ester der naphtylarsinigen Säure waren bisher noch nicht erhalten worden, weshalb ich mit Darstellungsversuchen dieser Körper begann. Ich schlug den von A. Michaelis u. P. Fromm[44] angegebenen Weg ein, indem ich auf Natriumalkylat oder Phenolat etc. Naphtylchlorarsin in berechneten Mengen in ätherischer Lösung und unter peinlicher Vermeidung von Feuchtigkeitszutritt einwirken liess. Trotz vieler Versuche und verschiedenen Modifikationen derselben, gelang es nicht einen Methyl-Aethyl-Phenyl-Naphtylester der genannten Säure zu erhalten.

Immerhin scheinen sich diese Ester zu bilden, da beim Zubringen der Lösung des Chlorarsins zu den Natriumalkoholaten eine deutliche Wärmeentwicklung zu beobachten war.

Destillationsversuche im Vakuum oder Umkrystallisieren des erhaltenen, anfangs festen Produktes führten schliesslich immer zum α-Naphtylarsinoxyd vom Schmelzpunkt 243°.

Aus allen angestellten Beobachtungen und Versuchen geht hervor, dass die Ester der naphtylarsinigen Säure noch viel empfindlicher gegen Feuchtigkeit sind wie die gleichen Verbindungen der phenylarsenigen Säure.

Den Aminen der Formel $R\text{-}NH_2$ analoge Arsenverbindungen hielt man bis vor kurzem für nicht darstellbar, obgleich schon A. Michaelis bei angestellten Reduktionsversuchen auf den dabei auftretenden durchdringenden Geruch hinwies, der vermuten liess, dass sich geringe Mengen dieser Arsine gebildet hatten.

[44]) P. Fromm, Zur Kenntnis der organ. As-Verbindungen. Inaug.-Dissertation Rostock 1896.

Erst im Jahre 1902 gelang es Palmer und Dehn[45] CH_3AsH_2 und $C_6H_5AsH_2$ durch Reduktion des Na- resp. Ca-Salzes der betr. primären Arsinsäuren mit amalgamiertem Zinkstaub und Salzsäure unter einer Aetherschicht zu den genannten Körpern zu gelangen. Das Monomethylarsin ist nach den Angaben von Palmer und Dehn eine äusserst flüchtige, leichtbewegliche Flüssigkeit, welche unter 755 mm Druck bei + 2° und unter einem Druck von 1½ Atmosphären bei 17° siedet.

Das Monophenylarsin charakterisieren genannte Autoren als lichtbrennendes Öl, welches bei gewöhnlichem Druck bei 148° siedet. In konzentr. Form nach Iso-Benzonitril riechend soll es in starker Verdünnung lebhaft an den Geruch von Hyacynthen erinnern.

Alkyl und Alphylderivate dieser Arsine waren dagegen schon verschiedentlich von A. Michaelis und einigen seiner Schüler hergestellt worden.

Gewonnen wurden dieselben bisher stets so, dass man Zinkalkyl auf die Chlorarsine reagieren liess. Michaelis und La Coste[46] stellten auf diese Weise das Diaethylphenylarsin, Michaelis und Klatt[47] das Diaethyltolylarsin und das Tolyldimethylarsin her. Michaelis und Predari erhielten das Phenyl-p-Tolylaethylarsin.

Die leichte Entzündbarkeit und Zersetzlichkeit dieser organischen Zinkverbindungen und das hierdurch bedingte vorsichtige Arbeiten mit denselben in Kohlensäureatmosphäre haben manche Unannehmlichkeiten im Gefolge. Meine weiteren Versuche gingen nun dahin, eine andere brauchbare Methode zur Darstellung dieser Arsine aufzufinden. Aller Wahrscheinlichkeit nach musste auch hier die Grignard'sche Synthese anwendbar sein und in der Tat bestätigte sich diese Annahme. Die Reaktion verläuft glatt nach folgender Formel:

[45]) Ber. 34, 3594, Palmer und Dehn, Ber. aus dem chem. Labor. der Universität von Illinois, Urbana (Ill. U. S. A.)

[46]) Ann. 201, 212.

[47]) Inaugural-Dissert. Rostock, 1893.

a.) $$Al^{*}\text{-}Br + Mg = Mg \begin{cases} Al \\ Br \end{cases}$$

b.) $$2\,Mg \begin{cases} Al \\ Br \end{cases} + R^{**}\text{-}AsCl_2 = R\text{-}As(Al)_2 + 2\,Mg \begin{cases} Br \\ Cl \end{cases}$$

Die erhaltenen α- und β-Dimethyl- und Diaethylnaphtylarsine sind farblose, lichtbrechende, hochsiedende Öle von unangenehmen, stark anhaftenden Geruche. Auffällig dabei ist, dass die β-Verbindungen weniger intensiv riechen wie die entsprechenden α-Körper. In Kältemischung gebracht erstarrten die beiden Arsine nicht.

Die beiden Diphenylnaphtylarsine sind feste, krystallisierende Körper, die um 100° etwa schmelzen. Nachstehende Zusammenstellung gibt einen interessanten Ueberblick über die bis jetzt erhaltenen Arsine dieser Gruppe:

	S.-P.	
p-Dimethyltolylarsin,	Öl 220°	unter Atmosphäredruck
Diaethylphenylarsin	„ 240°	
p-Diaethyltolylarsin	„ 250°	
Dimethyl-α-naphtylarsin	„ 260°	
Dimethyl-β-naphtylarsin	„ 285°	bei 20 mm Druck.
Diaethyl-α-naphtylarsin	„ 230°	bei 18 mm Druck
Diaethyl-β-naphtylarsin	Öl 260—268°	
Diphenyltolylarsin,	schwer krystallis.,	Schmp. 50°.
Diphenyl-β-naphtylarsin,	„ „	„ 95½°.
m-Dixylylphenylarsin,	krystallisiert	„ 99°.
Phenylditolylarsin,	„	„ 101.
Diphenyl-α-naphtylarsin	„	„ 110°
Dipseudocumylphenylarsin,	„	„ 138½°.
o-Dianisylphenylarsin,	„	„ 155°.

Die von mir hergestellten Verbindungen der Naphtylreihe waren durchweg reaktionsfähige Körper, die leicht Cl, Br, J, S, addierten. Mit Halogenalkylen vereinigen sie sich leicht, teilweise sogar unter lebhafter Erwärmung, zu den Arsoniumver-

*) Al = Alkyl oder Alphyl.

**) R = aromatisches Radikal.

bindungen, desgleichen lassen sich Gold-Platin-Quecksilberdoppelsalze erhalten. Mit Monochloressigsäure und Monochloraceton lagern sie sich zu Betaïnen und Ketobetaïnen zusammen.

α-[48] und β-[49] Naphtylarsinsäure wurden schon früher mittelst des Naphtylarsintetrachlorids und zerlegen desselben mit Wasser erhalten. Abgesehen von dem unangenehmen Arbeiten mit Chlorgas waren die Säuren auf diese Weise nur schwer chlorfrei zu erhalten. Weit besser führte die Oxydation der Chlorarsine mit Wasserstoffsuperoxyd zum Ziele. Ich verfuhr dabei so, dass ich zu einer Suspension des Chlorarsins in Eisessig konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd zutropfen liess. Die Reaktion tritt sofort ziemlich heftig ein, und wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt, Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass man so die verharzten Rückstände aus der Chlorarsindarstellung, in welchen noch eine Menge Chlorarsin steckt, bequem auf Arsinsäure verarbeiten kann.

Die gewonnenen Säuren wurden der Nitrierung unterworfen, um die bisher noch nicht dargestellten Nitrosäuren zu erhalten. Da die Versuche mit 100%. Salpetersäure nicht zum gewünschten Resultate führten, wandte ich das schon von Loesner[50] erprobte Salpeter-Schwefelsäuregemisch an und erhielt so die α- und β-Nitronaphtylarsinsäure leicht, wenn auch in schlechter Ausbeute, da sich nebenher immer harzige Produkte bildeten.

Die nitrierten Säuren krystallisieren in auffällig harten, kugeligen Krystalldrusen. Beim Erhitzen verpuffen dieselben ohne zu schmelzen unter Hinterlassung einer voluminösen sammtartigen Kohle.

Michaelis und Loesner[51] bekamen, von der Nitrotolylarsinsäure ausgehend durch Reduktion mit phosphoriger Säure ein Dinitroarsenotoluol.

[48]) Kelbe, Berlin, Ber. 11, 1499.
[49]) Büschler, Ann. 320, 344.
[50]) Ber. 27, 265 und Inaug.-Diss. Rostock.
[51]) Ber. d. chem. Ges. 27, 268.

Ein analoges Dinitroarsenonaphtalin war jedoch nicht zu isolieren. Die Versuche wurden gemäss der Vorschrift von Michaelis und Loesner ausgeführt. Nach 24 stündiger Einwirkung der phosphorigen Säure auf die Nitrosäure hatte sich auch der charakteristische gelbe, flockige Niederschlag gebildet. Beim Absaugen und Auswaschen derselben wurde schon eine Farbänderung bemerkt, welche beim Trocknen des feinen, pulverigen Körpers rasch fortschritt — von dunkelgelb über schmutzig graugrün, schliesslich schwarz werdend. Der Rückstand war in keinem Lösungsmittel löslich. Es ist anzunehmen, dass dieses eigenartige Verhalten auf weiterer Selbstoxydation beruht.

Ausgedehnte Versuche wurden alsdann mit der Reduktion der Nitronaphtylarsinsäure zur Amidosäure unternommen. Reduktionsversuche der Nitrotolylarsinsäure und Dinitrodiphenylarsinsäure waren schon früher erfolglos angestellt worden. Auch ich konnte konstatieren, dass Reduktionsmittel wie Zink, Eisen, Aluminium in salzsaurer od. essigsaurer Lösung die Säure vollständig zersetzten. Alkalische Reduktionsmittel, wie Na-Amalgam oder Zinkstaub und Natronlauge hatten die Bildung von Farbstoffen im Gefolge, die sich auf keine Art entfernen liessen.

Thompson und Claisen[52] verwendeten mit gutem Erfolge Eisenvitriol zur Reduktion der Nitrobenzolarseisensäure, weshalb ich eine Reihe weiterer Versuche nach den Angaben dieser Autoren ausführte.

Auf diese Weise gelangte ich auch zu einer kleinen Menge eines Körpers, mit typischem Säurecharakter, dessen Schmelzpunkt bei 247° lag. Eine Analyse konnte von der kleinen zur Verfügung stehenden Menge nicht gemacht werden. Von weiteren Versuchen in dieser Richtung sah ich ab.

Bei früheren Versuchen mit der Reduktion der Nitrotolylarsinsäure durch H_2S hatten Michaelis und Ziegler[53] eine Amidotolylsulfarsinsäure erhalten. Hieran anknüpfend kamen

[52]) Ber. 12, 1946.
[53]) Ann. 320, 324.

Ehrlich und Bertheim[54] auf den Gedanken diese Aminosulfarsinsäuren und die sich nebenher stets bildenden Sulfide mit CuO zu entschwefeln was in der Tat gelang. Diese Entschwefelung verläuft im Sinne der folgenden drei allgemeinen Formeln:

I.) $R\text{-}AsS_2' + 2Cu(OH)_2 = R\text{-}AsO(OH)_2 + CuS + H_2O$

II.) $R\text{-}AsS + 2Cu(OH)_2 = R\text{-}AsO(HO)_2 + Cu_2S + H_2O$

III.) $R\text{-}As(SH)(SH) = S + 3Cu(OH)_2 = R\text{-}AsO(OH)_2 + 3CuS + 3H_2O.$

Auch ich versuchte nun diese Methode für meine Nitronaphtylarsinsäure nutzbar zu machen, musste aber auch hier Enttäuschungen erleben; Farbstoffe, die sich wieder in ausgiebigster Menge nebenher gebildet hatten, setzten der Reinigung die grössten Schwierigkeiten entgegen. Unter weiteren Verlusten durch Kochen mit Tierkohle wurde schliesslich eine kleine Menge einer blassrötlichen Säure erzielt, die den Schmelzpunkt 258° zeigte und sehr wenig Neigung zum Krystallisieren besass. Im praktischen Teil sind die Versuche genau beschrieben.

Von befriedigendem Resultat war die Darstellung der alkylierten Amido-Naphtylarsinsäuren, obgleich auch hier die Ausbeuten gering waren und längst nicht die Mengen erreichten wie sie Michaelis und Rabinerson[55] bei der Phenyl- und Michaelis und Bruder[56] bei der entsprechenden Amido-Tolylarsinsäure erzielt hatten. Abweichend von der Methode dieser Forscher benutzte ich zur Weiteroxydation des Dimethylamidonaphtylarsinoxydes an Stelle von rotem Quecksilberoxyd Wasserstoffsuperoxyd mit besserem Erfolge und rascher zum Ziele führend.

---

[54]) Ber. 41, 1656.

[55]) Annalen 270, 139.

[56]) Annalen 370, 325 und Inaugural-Diss. Rostock 1896.

Bemerkenswert ist, dass die Ausbeuten an β-Dimethylamidonaphtylarsinoxyd ergiebiger waren wie bei der entsprechenden α-Verbindung. Mroczkowski,[57] der diese Oxyde und Säuren zur weiteren Untersuchung später ebenfalls darstellte erhielt dadurch eine bessere Ausbeute, dass er frische selbstbereitete Amine verwendete, während ich die im Handel erhältlichen, nochmals destillierten oder umkrystallisierten Produkte benutzte.

Angeregt durch die günstige Darstellung der Trinaphtylarsine nach Grignard unterzog ich die von Büschler[58] schon z. Teil hergestellten Halogenderivate dieser tertiären Arsine einer Nachprüfung und ergänzte die fehlenden Glieder. Genannter Autor erhielt die Dibromide des α- und β-Trinaphtylarsins nur als schmierige braune Massen, während ich beide Bromide gleich in krystallinischer Form bekam. Es mag dies durch die Verwendung von vollständig reinem Trinaphtylarsin unter Wahl des richtigen Lösungsmittels bedingt sein. Das von Büschler erhaltene Oxybromid schmolz 6° niedriger wie das von mir erhaltene und war, unterschiedlich von dem von mir erhaltenen braun gefärbt. Vervollständigt wurden diese Halogenderivate durch die beiden Dichloride, die Oxychloride und durch das β-Oxybromid.

Alle Halogenderivate dieser Trinaphtylarsine waren durchweg leicht zersetzliche Körper, die z. B. schon beim Kochen mit Alkohol sämtliches Halogen verloren.

[57]) Inaugural-Diss. Rostock 1910.
[58]) Annalen, 321, 243.

Experimenteller Teil.

I.

Dimethyl-α-naphtylarsin.

$$\alpha\text{-}C_{10}H_7\text{-}As\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$$

Das als Ausgangsmaterial nötige α- und β-Naphtylchlorarsin wurde nach den von A. Michaelis gegebenen Vorschriften[1] hergestellt

Die zur Ausführung der Reaktion angewandte Gefässe wurden vorher sorgfältig getrocknet. In einem Rundkolben, der in dem doppelt durchbohrten Kork einen Rückflusskühler und einen Tropftrichter trug, wurden nun 2,0 gr vollkommen trockene Magnesiumspähne (Fabrik Hemelingen) mit etwa 15 ccm absolut trocknem Äther überschichtet und hierzu 14,4 gr Jodmethyl allmählich hinzugefügt.

Der zur Verwendung kommende Äther muss durch Hineinpressen von Natriumdraht von den letzten Spuren Feuchtigkeit befreit sein; zum Schutz gegen eindringende Feuchtigkeit sind Rückflusskühler und Tropftrichter mit Chlorcalciumröhren zu verschliessen. Nach einigen Minuten tritt die Bildung der Magnesiumdoppelverbindung ein:

$$Mg + CH_3J = Mg\begin{cases}CH_3\\J\end{cases}$$

Durch Eintauchen des Kolbens in warmes Wasser wird die Reaktion zu Ende geführt.

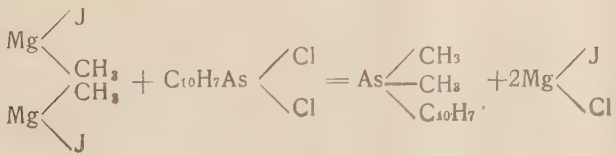
Der Kolben mit der Lösung des Magnesiumjodids wird alsdann mit Eiswasser gut gekühlt und der Scheidetrichter mit einer Lösung von 10,8 gr α-Naphtylchlorarsin in etwa 30 ccm absolut trockenem Äther beschickt. Langsam lässt man nun

[1]) Anm. 201, 184; 208, 1; 270, 139.

die Chlorarsinlösung zur gekühlten Magnesiumverbindung zutropfen. Jeder Tropfen verursacht eine milchige Trübung und bei zu schneller Zugabe tritt so starke Erwärmung ein, dass der Äther in heftiges Sieden gerät. Ist alle Chlorarsinlösung verbraucht, so lässt man das Ganze noch einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen und beendigt die Reaktion durch Eintauchen des Kolbens in Wasser von etwa 40°. Unter guter äusserer Kühlung wird das Einwirkungs-Produkt dann weiter durch Zugabe von Eisstückchen zerlegt. Es ist zweckmässig mit dem Eis Chlorammonlösung mit einzutragen, um ausgeschiedenes Magnesiumhydroxyd in Lösung zu bringen. Nach beendeter Zersetzung wurden beide Flüssigkeiten mittelst Scheidetrichter von einander getrennt. Die mit entwässertem Natriumsulfat getrocknete aetherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein dickes, gelbes, unangenehm riechendes Öl. Als lästiges Nebenprodukt bildet sich immer etwas Naphtylarsinoxyd, das teilweise in dem Öl gelöst ist und sich beim Stehen ausscheidet. Zur rascheren und vollständigeren Entfernung desselben wird das Dimethylnaphtylarsin in trockenem Petroläther gelöst und etwa 24 Stunden ruhig stehen gelassen. Auf diese Weise gelingt es meist gleich sämtliches Oxyd zu beseitigen. Nach dem Verjagen des Petroläthers wird das Arsin im Vakuum destilliert.

Bei 30 mm Druck geht bei 200—220° ein gelblich gefärbtes Öl über ohne erheblichen Rückstand zu hinterlassen. Die nochmalige Destillation bei gewöhnlichem Druck ergibt bei 260° einige Tropfen eines gelb gefärbten Verlaufes, während die grösste Menge bei 297—300° als farbloses, lichtbrechendes Öl übergeht.

Die zweite Phase des Bildungsprozesses geht so vor sich, dass 2 Mol. des Magnesiummethyljodids mit 1 Mol. Naphtylchlorarsin in Reaktion treten:



Das Dimethyl-α-naphtylarsin ist leicht löslich in Äther, Benzol etc. schwerer in Alkohol, Methylalkohol und Petroläther.

Aus Alkohol scheidet es sich beim langsamen Verdunsten tropfenförmig ab. In Kältemischung gebracht erstarrt es nicht. Der Geruch des Öles ist unangenehm durchdringend, stark anhaftend, beim Erwärmen zum Niessen reizend, bei längerer Inhalation Kopfschmerzen verursachend. Mit der Zeit nimmt das Öl einen gelblichen Schein an. Die Ausbeute betrug etwa 50% der theoretischen.

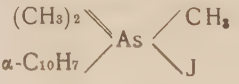
Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2126 gr Substanz lieferten 0,4872 CO_2 und 0,1127 H_2O — 0,2140 gr Substanz lieferten 0,1129 gr As_2S_3 (nach dem Glühen mit chemisch reinem Ätzkalk im Sauerstoffstrome. Zeitschr. für Analyt. Chemie 16 Heft 1).

Berechnet für:	Gefunden:
$(CH_3)_2C_{10}H_7As$.	
C = 62,06 %	C = 62,48 %
H = 5,63 %	H = 5,88 %
As = 32,32 %	As = 32,16 %

Das als Nebenprodukt entstandene α-Naphtylarsinoxyd, Schmelzp. 243°, wurde zur Kontrolle ebenfalls analysiert. Die Analyse ergab bei 0.1273 gr angewandter Substanz 0,2571 gr CO_2 und 0,0389 gr H_2O oder prozentual 55,07% C und 3,39% H, was mit den berechneten Mengen 55,04% für Kohlenstoff und 3,04% für Wasserstoff übereinstimmt. Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd lieferte dieser Körper eine Säure vom Schmelzp. 197°, die sich als α-Napthylarsinsäure erwies.

Trimethyl-α-naphtylarsoniumjodid.



Bringt man zu Dimethyl-α-naphtylarsin Jodmethyl im Überschuss, so geht die Vereinigung direkt unter Selbsterwärmung vor sich. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch

einige Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt Das Reaktionsprodukt wird in Äther gelöst, woraus es sich beim Abkühlen fast vollständig abscheidet. Nach nochmaliger Umkrystallisation aus Wasser bildet das Jodmethylat feine glänzende Nädelchen, die sich beim Liegen an der Luft gelb färben. Schmelzpunkt 227°.

Die Bestimmung des Halogens wurde nach Carius mit chlorfreier HNO_3 und Silbernitrat im zugeschmolzenen Rohr bei 250° ausgeführt.

0,3072 gr Substanz ergaben 0,1910 gr AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_7(CH_3)_2AsCH_3J$	
J = 33,95 %	J = 33,60 %

Platindoppelsalz.

$[\alpha\text{-}C_{10}H_7(CH_3)_2AsHCl]PtCl_4$

Die konz. ätherische Lösung des Dimethylnaphtylarsins wurde mit Alkohol verdünnt und schwach salzsauer gemacht. Auf Zusatz von Platinchloridlösung fiel sofort ein dichter gelber Niederschlag aus, welcher aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisiert wurde

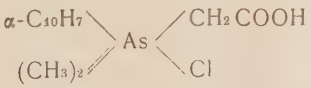
Das Doppelsalz scheidet sich beim Erkalten in schönen feinen, orangegelben Nädelchen aus. Schmelzpunkt 204°

Platinbestimmung.

0,2685 gr Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0595 gr Platin.

Berechnet für:	Gefunden:
$(\alpha\text{-}C_{10}H_7(CH_3)_2AsHCl)PtCl_4$	
Pt = 22,31 %	Pt = 22,16 %

Salzsaures Dimethyl-α-naphtylarsenbetaïn.



Erhitzt man gleiche Gewichtsteile Monochloressigsäure mit α-Naphtyldimethylarsin etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade

so erhält man eine braune syrupdicke Masse, die nach dem Erkalten erstarrt. Das Einwirkungsprodukt wird in nicht zuviel absolutem Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Äther versetzt. Zuerst tritt eine milchige Trübung auf; nach einiger Zeit scheidet sich das chlorwasserstoffsaure Betaïn in bräunlichen Blättchen ab. Nach zwei- bis dreimaliger Krystallisation aus absolutem Alkohol und wasserfreiem Äther sind die Krystalle fast weiss Die mehr oder weniger zusammenhängenden Blättchen schmelzen bei 219°.

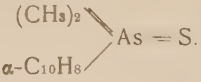
Die freie Base war nicht fest zu erhalten.

Chlorbestimmung.

0,1873 gr Substanz ergaben 0,0817 AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
α-$C_{10}H_7(CH_3)_2\,CH_2\,COOHCl$.	
Cl = 10,87 %	Cl = 10,79 %

Dimethyl-α-naphtylarsinsulfid.



Dieses Sulfid wurde aus den Komponenten erhalten, indem zu der berechneten, in Schwefelkohlenstoff gelösten Menge Schwefel etwas mehr wie die berechnete Menge Dimethyl-α-naphtylarsin zugegeben wurde. Das Gemisch wurde einige Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade gekocht. Die erhaltene Lösung des Sulfids wurde alsdann in einem bedeckten Kolben sehr langsam verdunstet. Der nicht in Reaktion getretene Schwefel krystallisiert zuerst aus und kann so leicht mechanisch entfernt werden Nach weiterem tagelangen Stehen schieden sich Sulfidkrystalle gemischt mit Schwefel ab. Zur Reinigung wurden dieselben vor der Saugpumpe abgesogen und mit Petroläther gewaschen, wodurch sie von dem anhängenden Dimethylnaphtylarsin befreit wurden. Die zurückbleibenden Krystalle behandelt man mit kaltem Benzol, wodurch eine leichte Trennung von dem noch mitausgeschiedenen Schwefel erzielt

wird. Aus der Benzollösung krystalliert das Sulfid auf Zusatz von Petroläther bald aus. Nach zweimaliger gleicher Behandlung waren die Krystalle vollständig rein und wasserhell. Das so erhaltene Sulfid stellte, je nach Konzentration der Lösung, grosse, derbe, durchsichtige prismatische Krystalle oder glänzende Flitter dar, die bei 102° schmelzen. In Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff ist das Sulfid leicht löslich, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Petroläther.

Schwefelbestimmung.

(Nach Carius im Rohr bei 250°). 0,2357 gr Substanz ergaben 0,2084 gr $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
α-$C_{10}H_7(CH_3)_2AsS$	
$S = 12{,}12\ \%$	$S = 12{,}14\ \%$

Dimethyl-α-naphtylarsindichlorid.

α-$C_{10}H_7(CH_3)_2AsCl_2$

Leitet man in die Lösung des Dimethylarsins in Tetrachlorkohlenstoff oder Petroläther sorgfältig getrocknetes Chlorgas ein, so scheidet sich unter Selbsterwärmung sofort das Dichlorid als schwach gelbliches, körniges Pulver ab.

Dasselbe war derartig hygroskopisch, dass es schon bei kurzer Berührung mit der Luft feucht wurde. Der Schmelzpunkt wurde bei 167° bestimmt. Eine Analyse war aus angeführten Gründen nicht ausführbar.

Versuche das Dichlorid in das Oxychlorid überzuführen scheiterten gänzlich, da es auf keine Weise gelang einen festen Körper zu isolieren. Es ist daher anzunehmen, dass das Oxychlorid noch zerfliesslicher wie das Dichlorid ist.

Dimethyl-β-naphylarsin.

$(CH_3)_2 = As - C_{10}H_7\ (\beta)$

Die Darstellung erfolgte mit β-Naphtylchlorarsin in gleicher Weise wie die α-Verbindung.

Aus der ätherischen Lösung wurde das Arsin ebenfalls als gelbes Öl erhalten, das aber nicht so intensiv roch wie die α-Verbindung. Um es von dem nebenher gebildeten Naphtylarsinoxyd zu reinigen wurde es in Petroläther gelöst und nach einiger Zeit von dem ausgeschiedenen Oxyd abfiltriert. Diese Manipulation wurde so oft wiederholt, bis die Lösung klar oder nur mit ganz geringer Trübung erfolgte. Nach dem Trocknen über entwässertem Natriumsulfat wurde es sehr vorsichtig im Vakuum destilliert.

Bei 20 mm Druck ging das Arsin bei 285° als wasserhelles lichtbrechendes Öl über.

Die Ausbeute betrug etwa 40%.

Analyse.

0,1978 gr Substanz ergaben 0,4513 CO_2 und 0,1026 H_2O.

Berechnet für: $C_{12}H_{13}As$	Gefunden:
C = 62,06 %	C = 62,22 %
H = 5,63 %	H = 5,76 %

Trimethl-β-naphtylarsoniumjodid.

$(CH_3)_2C_{10}H_7(\beta) . As . CH_3J.$

Zur Darstellung dieses Derivates wurden Dimethyl-β-naphtylarsin und Jodmeyl auf dem Wasserbade am Ruckflusskühler 1—2 Stunden erhitzt. Nach dieser Einwirkungsdauer schied sich auf Zusatz von absolutem Äther zum Reaktionsprodukt das Jodmethylat fast vollständig aus.

Die Krystalle wurden mit absolutem Äther gewaschen, in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit absolutem Äther überschichtet. Nach kurzer Zeit setzen sich an den Gefässwandungen schöne, glänzende, elastische, etwa ½ mm breite Nadeln ab.

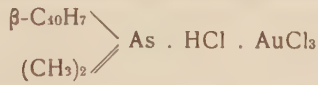
Das Jodmethylat ist leicht löslich in Alkohol, nur schwierig in heissem Wasser, ebenso in Äther und Petroläther. Schmelzpunkt 244°.

Jodbestimmung.

0.2256 gr Substanz ergaben 0,1408 gr Ag J.

Berechnet für:	Gefunden:
β-$C_{10}H_7(CH_3)_2$. As . CH_3 . J	
J = 33,95 %	J = 33,73 %.

Dimethyl-β-naphtylarsingoldchlorid.



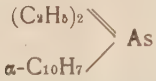
Zu einer alkoholisch-salzsauren Lösung des β-Dimethylnaphtylarsins wurde Goldchloridlösung langsam zugegeben. Jeder einfallende Tropfen wurde anfangs unter Entfärbung aufgenommen. Auf weiteren Zusatz von Goldlösung trat Gelbfärbung unter gleichzeitiger Trübung auf. Die Mischung wurde einmal aufgekocht, filtriert und in einer flachen Krystallisationsschale im Vakuumexsiccator über Chlorkalcium beiseite gestellt. Nach etwa 2 Tagen hatten sich sehr schöne, dunkelorangegelbe Krystalle abgeschieden, die farnwedelartig zusammengruppiert waren. Das Salz schmolz bei 138° unzersetzt.

Goldbestimmung.

0,2436 gr Substanz lieferten 0,0837 gr Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_{13}AsHClAuCl_3$	
Au = 34,44 %	Au = 34,36 %

Diaethyl-α-naphtylarsin.



Unter Anwendung der Grignard'schen Synthese wurde Magnesiumjodäthyl hergestellt und auf dieses α-Naphtylchlorarsin in der für das α-Dimethylnaphtylarsin beschriebenen Weise zur Einwirkung gebracht. Die aus dem Ätherauszuge erhaltene Diäthylverbindung war gleichfalls ölig, roch aber weniger widerlich wie die entsprechende Dimethylverbindung.

Durch geringe Spuren von Feuchtigkeit hatte sich wieder etwas Naphtylarsinoxyd gebildet, das teilweise im Diäthylarsin gelöst war. Zur Reinigung von demselben wurde das erhaltene Diäthylarsin in Alkohol gelöst und mit Äther oder Petroläther vermischt, wodurch sofort Trübung und baldige Abscheidung des Oxydes erfolgte.

Die abfiltrierte Lösung wurde gut mit entwässertem Na_2SO_4 getrockeet und verdunstet. Das vom Äther und Alkohol sorgfältig befreite zurückgebliebene Öl wurde im Kohlensäurestrom der Vakuumdestillation unterworfen. Bei 18 mm Druck ging bei 230° das Arsin als hellgelbes lichtbrechendes Öl über. Unter Atmosphärendruck siedet das Öl über 300° unter Zersetzung.

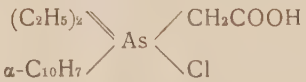
In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist das Arsin leicht löslich, schwerer löslich ist es dagegen in Äther und Petroläther. Die Ausbeute betrug 50% der theoretischen.

Analyse.

0,1785 gr Substanz lieferten 0,4220 gr CO_2 und 0,1068 gr H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
α-$C_{10}H_7(C_2H_5)_2As$.	
C = 64,62 %	C = 64,47 %
H = 6,53 %	H = 6,67 %

Salzsaures Diaethyl-α-naphtylarsenbetaïn.



Dieses Arsenbetaïn wird erhalten, indem man gleiche Gewichtsteile Monochloressigsäure und Diäthylarsin solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine herausgenommene Probe fast vollkommen in Wasser löslich ist. Das braune, zähflüssige Reaktionsprodukt wird in absolutem Alkohol gelöst und mit Tierkohle bis zur Entfärbung gekocht.

Zur Krystallisation wird die filtrierte Lösung etwas eingeengt und in einem evakuierbaren Exsikkator über Chlor-

kalkium gebracht. Das Betaïnchlorid schied sich, obgleiche träge krystallisierend in schönen glänzenden Nädelchen aus, die zu Drüsen und Sternen zusammengruppiert waren.

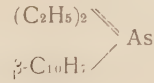
Beim Absaugen verfilzten die Krystalle. In Wasser ist der Körper sehr leicht löslich, weshalb mit möglichst wasserfreien Lösungsmitteln operiert werden muss, andernfalls die Krystallisation nur schwierig erfolgt. Schmelzpunkt 155°.

Chlorbestimmung.

0,2714 gr Substanz ergaben 0,1083 gr AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
α-$C_{10}H_7(C_2H_5)_2AsCH_2COOHCl$	
Cl = 10,11 %	Cl = 9,87 %

Diäthyl-β-naphylarsin.



Dieser Körper wurde in der für die analoge α-Verbindung angegebenen Weise erhalten und kann daher auf diese zurückverwiesen werden. Das β-Naphtyldiäthylarsin ist ebenfalls ölig, gelblich gefärbt und von ähnlich unangenehmen Geruche. Bei gewöhnlichem Barometerstand siedet das Öl bei 325° unter Zersetzung, im Vakuum bei 18 mm Druck, destillierte der Körper zwischen 260—268° über. Die Ausbeute betrug etwa 45 % der berechneten.

Die Lösungsverhältnisse waren gleich denen der α-Verbindung.

Arsenbestimmung

0,2397 gr Substanz lieferten 0,1418 gr $Mg_2As_2O_7$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{17}As$	
As = 28,85 %	As = 28,62 %

Platindoppelsalz.

$[\beta\text{-}C_{10}H_7 \,.\, (C_2H_5)_2 As\, HCl]_2 \,.\, PtCl_4$.

Gibt man zu einer alkoholischen Lösung des Diäthyl-β-naphtylarsins, die mit einigen Tropfen konzentr. Salzsäure angesäuert ist, Platinchlorid, so fällt sofort ein blassgelber, krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe lösst sich nur schwer in kochendem Wasser oder Alkohol. In Äther, Chloroform, Benzol ist das Doppelsalz unlöslich. Aus einer absolut-alkoholischen, salzsauren Lösung scheiden sich bei langsamen Verdunsten blassgelbe, durchsichtige Täfelchen aus, die den Schmelpunkt 279° zeigen.

Platinbestimmung.

0,4402 gr Doppelsalz lieferten 0,0914 gr Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_2H_5)_2\, \beta\text{-}C_{10}H_7\, As \,.\, HCl)_2\, PtCl_4$	
Pt = 20,97 %	Pt = 20,76 %

Diphenyl-α-naphthylarsin.

$$\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \diagdown \\ \qquad\qquad As \\ \alpha\text{-}C_{10}H_7 \diagup \end{matrix}$$

Zur Gewinnung der Diphenyl-Verbindung wurden zunächst 31,4 gr Brombenzol, gelöst in ca 30 ccm absolutem Äther, mit 4,8 gr Magnesium unter Zusatz einer Spur Jod zusammen gebracht. Die bald erfolgende Reaktion muss durch Erwärmen unterstützt und zu Ende geführt werden. Der Jodzusatz ist nötig um die Reaktion einzuleiten, sofern man nicht aktiviertes Magnesium zur Hand hat. In der nun schon wiederholt beschriebenen Weise wurde zu der gut gekühlten ätherischen Lösung des Magnesium-Brombenzols die ätherische Lösung des α-Naphtylchlorarsins langsam und unter stetem Umschwenken tropfenweise hinzugefügt. (Zutritt von Feuchtigkeit muss bei dieser Reaktion noch peinlicher vermieden werden).

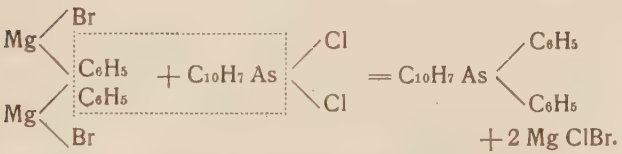
Nachdem alles Chlorarsin zugesetzt war, wurde der Kolben noch einige Stunden in dem Eiswasser sich selbst überlassen und darauf

das Reaktionsprodukt durch Zugabe von Eisstückchen und Chlorammonlösung zerlegt. Die Ätherschicht wurde von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und über kalkiniertem Natriumsulfat getrocknet.

Die aromatischriechende ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein zähes, salolartig riechendes Öl. Die Umsetzung verläuft entsprechend den Gleichungen:

a) $C_6H_5Br + Mg = Mg\begin{matrix}C_6H_5\\Br\end{matrix}$

b)



Aller Wahrscheinlichkeit nach musste das Arsin wohl als fester Körper erhalten werden. Die angestellten Krystallisationsversuche führten auch schliesslich zum gewünschten Erfolge. Als zweckmässig ergab sich folgende Methode: das Öl wird in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit Petroläther überschichtet, der Ruhe überlassen. An der Berührungszone bildet sich sofort eine milchige Trübung und nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung eines farblosen Harzes an den Wandungen des Gefässes. Nach und nach krystallisiert auch das Arsin in der Nähe der Ätherschicht aus, Die ausgeschiedenen Krystalle werden nach Möglichkeit mechanisch von dem Harz getrennt und mit Äther abgewaschen. Trotzdem die harzigen Bestandteile viel leichter löslich sind wie das Arsin, darf das Auswaschen doch nicht zu lange fortgesetzt werden, da das mit Harz verunreinigte Arsin weit leichter in Äther löslich ist wie das reine Arsin. Nach nochmaligem Auflösen und Versetzen mit getrocknetem Petroläther scheiden sich nur noch geringe Mengen des Harzes zuerst aus. Von diesem wird die Lösung des Arsins abgegossen und der Krystallisation überlassen. Das Verfahren muss so oft wiederholt werden, als noch Harzab-

scheidung bemerkbar ist. Die erhaltenen Harzrückstände nebst den gesammelten Lösungen früherer Krystallisationen wurden vereinigt und das Lösungsmittel verdunstet. Aus dem Rückstand erhält man dann durch gleiche Behandlung mit Alkohol und Petroläther noch eins weitere Ausbeute an Diphenylnaphtylarsin.

In Alkohol, Benzol, Chloroform, Tetrachlor-Kohlenstoff, Schwefelkohlenstoff ist das Arsin leicht löslich, schwerer in Äther und Petroläther. Die Ausbeute erleidet durch das umständliche Verfahren bei der Krystallisation eine beträchtliche Einbusse und beträgt nur etwa 20 % der Theorie.

Das α-Diphenylnaphtylarsin krystallisiert in sehr feinen kleinen Nadeln, die getrocknet als Pulver erscheinen und nur unter der Lupe als Krystalle erkannt werden können.

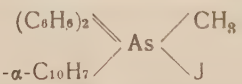
Die Verbindung schmilzt bei 110°.

Analyse.

0,2163 gr Substanz ergaben 0,5872 gr CO_2 und 0,0960 gr H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{17}As$	
C = 74,15 %	C = 74,03 %
H = 4,77 %	H = 4,93 %

Diphenylmethyl-α-naphtylarsoniumjodid.



Wird Diphenylnaphtylarsin mit überschüssigem Jodmethyl 1—2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, so geht die Bildung des Jodmethylates leicht von statten. Auf Zusatz von alkoholischem Aether scheidet sich die Verbindung aus dem Reaktionsgemisch aus. Dieselbe wird, nach dem Abwaschen mit Aether, aus absolutem Alkohol unter Zusatz der gleichen Menge Petroläther umkrystallisiert und bildet dann schöne, wasserklare

Nadeln, die farnwedelartig zusammengruppiert sind. Das Jodmethylat schmilzt bei 203°.

Jodbestimmung.

0,2350 gr Substanz ergaben 0,1098 gr AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{19}As \cdot CH_3J$	
J = 25,50 %	J = 25,24 %

Quecksilberdoppelsalz.

α-$C_{10}H_7(C_6H_5)_2As \cdot HgCl_2$

Diese Doppelverbindung erhält man sofort in schönen, schneeweissen Krystaslen, wenn man zur alkoholischen Lösung des Arsins eine wässerige oder alkoholische Lösung von Sublimat gibt. Zum Umkrystallisieren des Salzes eignet sich am besten Eisessig. Durch Kochen mit demselben in Lösung gebracht, erfolgt die Ausscheidung beim Abkühlen in glänzenden Blättchen. Schmelzpunkt 210°.

Quecksilberbestimmung.

Da die Verbindung in kaltem Eisessig schwer löslich ist, bedarf es einer grossen Menge desselben, um die zur Analyse nötige Substanz in Lösung zu halten. Es gibt dies naturgemäss zu manchen Ungenauigkeiten Anlass. Die Substanz wurde deshalb mit konzentr. Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre bei 275° zerstört und die salpetersaure Lösung des Hg. nach den Regeln der quantitativen Analyse weiter verarbeitet und als HgS. bestimmt.

Analyse.

0,1941 gr Substanz gaben 0,0711 gr HgS.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{17}As \cdot HgCl_3$	
Hg = 31,89 %	Hg = 31,55 %

Diphenyl-β-naphtylarsin.

$$(C_6H_5)_3 = As - C_{10}H_7\ (\beta)$$

wurde in derselben Weise wie die α-Verbindung erhalten. Wie bei der Grignard'schen Synthese überhaupt. ist bei der Darstellung der Diphenylarsine ganz besonders darauf zu achten, dass absolut wasserfreie Regentien und Lösungsmittel zur Verwendung kommen, da selbst geringe Mengen Feuchtigkeit die Ausbeute wesentlich herabsetzen.

Vielfach ist es auch Übungssache die Versuchsbedingungen nach der einen oder anderen Richtung hin günstig zu modifizieren.

Das β-Arsin wurde aus der ätherische Lösung ebenfalls als dickes Öl erhalten. Zur Trennung von den harzigen Nebenprodukten wurde dasselbe Verfahren, wie bei dem schon beschriebenen α-Körper angewendet. Als Lösungsmittel für das Arsin erwies sich hier Methylalkohol für zweckmässiger. Das reine Diphenyl-β-naphtylarsin krystallisiert in schönen, stark glänzenden prismatischen Nädelchen, die an den Gefässwandungen zu Büscheln vereinigt stehen oder in morgensternartigen Gebilden in der Krystallisationsflüssigkeit schwimmen.

Die Ausbeute beträgt etwa 15 %. Schmelzpunkt 95,5 °.

Analyse.

0,1873 gr Substanz lieferten 0,0806 gr $Mg_3As^2O_7$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{17}As$	
As = 21,06 %	As = 20,82 %

Diphenyl-β-naphtylarsin-quecksilberchlorid.

$$\begin{matrix} (C_6H_5)_3 \\ \beta\text{-}C_{10}H_7 \end{matrix} \Big\rangle As.HgCl_3$$

Durch Zusatz von alkoholischer Sublimatlösung zu einer solchen des β-Naphtyldiphenylarsins wird die Quecksilberdoppelverbindung sofort als käsiger weisser Niederschlag gefällt, der gewaschen und getrocknet ein weisses Pulver darstellt. Während das Doppelsalz der α-Verbindung sehr schön und leicht aus Eisessig kry-

stallisiert erhalten werden konnte, eignete sich dieses Lösungsmittel für die β-Verbindung gar nicht, da dieselbe stets pulverig aus Eisessig abgeschieden wurde. Am besten ist es, den Körper in kochendem Alkohol zu lösen und dieser Lösung soviel Wasser zuzusetzen, bis schwache Trübung eintritt. Nach einiger Zeit krystallisiert das Doppelsalz in äusserst feinen Nädelchen aus, die abgesaugt und mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen werden. Die Krystalle verfilzen derartig, dass die ganze Masse als fest zusammenhängender Kuchen von der Filtierscheibe abgehoben werden kann. Schmelzpunkt 240°.

Hg.-Bestimmung.

0,1458 gr Substanz gaben 0,0537 gr HgS.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{17}AsHgCl_2$	
Hg = 30,89 %	Hg = 31,74 %

II.

α-Naphylarsinsäure.

α-$C_{10}H_7AsO(OH)_2$

Schon Kelbe[1] erhielt diese Säure, indem er das Naphtylchlorarsin in das Tetrachlorid überführte und dieses mittelst Wasser zerlegte. Dieses etwas umständliche Verfahren lieferte ausserdem immer eine chlorhaltige Säure. Einfacher und vollkommen chlorfrei erhält man die Säure durch Oxydation des Chlorarsins mit Wasserstoffsuperoxyd in essigsaurer Lösung.

In einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben werden etwa 20,0 Naphtylchlorarsin mit ca. 40 gr Eisessig zusammengebracht und erwärmt. Nach erfolgter Lösung lässt man durch den Kühler 30%-Wasserstoffsuperoxyd portionenweise zufliessen. Sofort tritt heftige Reaktion ein, weshalb anfangs nur kleine Mengen Superoxyd und in längeren Pausen zuzusetzen sind. Ist alles H_2O_2 eingetragen, so wird das Erwärmen auf dem kochenden Wasserbade noch ca. 1 Stunde

[1]) Berliner Ber. 11, 1499.

unter Zugabe einer kleinen überschüssigen Menge von H_2O_2 fortgesetzt. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, lässt man noch einige Zeit ruhig auf dem warmen Wasserbade stehen, wodurch sich eine geringe Menge eines braunen Harzes zu Boden setzt.

Die klare Lösung der Säure wird sodann in die 50-fache Menge Wasser eingegossen, wodurch sofort die Naphtylarsinsäure krystallisiert abgeschieden wird. Die so gewonnene Säure ist meist etwas bräunlich gefärbt. Um sie weiss zu erhalten, löst man dieselbe in Ammoniak und koch einige Zeit mit Tierkohle. Aus dem ammoniakal. Filtrat scheidet Essig- oder Salzsäure die Naphtylarsinsäure reinweiss aus.

Aus dem harzigen Rückstand kann durch nochmalige energische Oxydation eine weitere Menge Säure erhalten werden. Alle Rückstände, die von der Chlorarsindarstellung herrührten, ebenso die als Nebenprodukte gewonnenen Naphtylarsinoxyde wurden in beschriebener Weise zu Säure verarbeitet. Der Schmelzpunkt wurde bei 197° ermittelt und stimmte mit den gemachten früheren Angaben.

Elementaranalyse.

0,1368 gr Substanz lieferten 0,2385 gr CO_2 und 0,0456 gr H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
α-$C_{10}H_7AsO(OH)_2$	
C = 47,61 %	C = 47,54 %
H = 3,56 %	H = 3,70 %

Salze der Naphtylarsinsäure waren bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich und müssen beim Aufbewahren vor Feuchtigkeit geschützt werden. Das Bariumsalz ist beständig. Von den Schwermetallsalzen konnte nur dasjenige des Bleis krystalliert erhalten werden.

Das Nickelsalz ist apfelgrün, das Kupfersalz hellblau, das des Eisens hellbräunlich.

α-naphtylarsinsaures Natrium.

$$C_{10}H_7As(OH)(O)(ONa)$$

Das Natriumsalz wurde durch Neutralisation der berechneten Menge reinen Natriumkarbonats mit der α-Naphtylarsinsäure hergestellt Da sich selbst bei Konzentration zu Syrupdicke keine Krystalle abschieden, wurde auf dem Wasserbade vorsichtig zur Trockene verdampft. Der Rückstand wurde mit ca. 90% Spiritus ausgekocht und die filtrierte Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach einiger Zeit krystallisierte das Salz in feinen, weissen Nädelchen aus. Nach nochmaligem Umkrystallisieren muss das Natriumsalz möglichst rasch in paraffinierte Präparatengläschen eingeschlossen werden, da es leicht feucht wird. Die Natriumbestimmung ergab, dass ein saures Salz vorlag.

Na-Bestimmung.[1]

0,1335 gr Substanz lieferten 0,0348 gr Na_2SO_4.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_7AsO . OH\ ONa$	
Na = 8,39%	Na = 8,45%

α-Naphtylarsinsaures Barium.

$(C_{10}H_7AsO_3H)_2Ba$

wurde durch Kochen der Säure mit Barytwasser erhalten. Das überschüssige Barium wurde mit CO_2 gefällt und abfiltriert, die Lösung auf dem Wasserbade verdunstet. Beim Eindampfen scheidet sich ein Teil des Salzes schon als undeutlich krystallinisches Pulver ab. Eine weitere Menge erhält man beim Er-

[1]) Zur Bestimmung des Natriums als Sulfat wurde die Substanz zunächst mit NH_4NO_3 niedergeschmolzen. Der Rückstand wurde, zur Vertreibung des Arsens als Trichlorid 2–3mal mit einer kleinen Portion NH_4Cl geglüht, dann mit H_2SO_4 abgeraucht und als Na_2SO_4 gewogen. Vgl. Rose, Handbuch d. analytischen Chemie II. 411.

kalten der Flüssigkeit. Das Bariumsalz ist in kaltem und heissem Wasser schwer löslich, einmal gelöst krystallisiert es aber trotzdem nur schwierig wieder aus. Es bildet nach mehrmaliger Krystallisation ein körnig-krystallinisches Pulver.

Bariumbestimmung.

0,2643 gr Substanz ergaben 0,0956 $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden.
$(C_{10}H_7AsO_3H)_2Ba$	
Ba = 21,45 %	Ba = 21,25 %

α-naphtylarsinsaures Cobalt.

$C_{10}H_7AsO_3Co, H_2O$.

Dieses Salz wird als schöner violetter Niederschlag erhalten, wenn man zur neutralen ammoniakalischen Lösung der Säure Cobaltsulfatlösung zusetzt. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet das Salz ein hellviolettes feines Pulver, das in Wasser fast unlöslich ist. Beim vorsichtigen Erhitzen im Reagensrohr verliert es die violette Farbe und geht in blau über. Durch Wasseraufnahme wird die violette Farbe wieder hergestellt.

Cobaltbestimmung.

0,3104 gr Substanz wurden in Salpetersäure gelöst und durch NaOH das Cobalt gefällt. Es resultierten nach dem Glühen 0,0753 gr Co_3O_4.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_7AsO_3Co,H_2O$	
Co = 18,04 %	Co = 17,81 %

α-naphtylarsinsaures Blei.

$(C_{10}H_7AsO_3)Pb$

Aus der mit Ammoniak erhaltenen neutralen Lösung der Säure wird durch Bleiacetat ein feiner, weisser Niederschlag gefällt. Abweichend von den andren Schwermetallsalzen ist das Bleisalz in kochendem Wasser verhältnismässig löslich. Beim langsamen Abkühlen und unter Zusatz von Alkohol scheiden

sich schöne, glänzende Blättchen aus, die blassbräunlich gefärbt sind.

Analyse.

0,3824 gr Substanz lieferten 0,2525 gr $PbSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
Pb = 45,29 %	Pb = 45,08 %

β-Naphtylarsinsäure.

β-$C_{10}H_7AsO(OH)_2$

Nach dem gleichen vereinfachten, bei der α-Verbindung genau beschriebenen Verfahren wurde auch die β-Säure hergestellt. Büschler, der diese Säure schon früher (vom Naphtylarsintetrachlorid ausgehend) erhielt, gibt den Schmelzpunkt 155° an, während die von mir erhaltene Säure bei 170° schmolz.

β-naphtylarsinsaures Phenylhydrazin.

β-$C_{10}H_7AsO(OH)_2NH_2$-NH-C_6H_5.

Mit Phenylhydrazin liefert diese Säure ein sehr schönes, charakterstisches Salz. Wie die Alkalisalze ist auch das Phenylhydrazinsalz saurer Natur:

$$\beta - C_{10}H_7AsO\begin{cases} OH \,.\, NH_2 - NH - C_6H_5 \\ OH \end{cases}$$

Man erhält es leicht, wenn zur warmen alkoholischen Lösung der β-Säure Phenylhydrazin in geringem Überschuss zugetropft wird. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert die Verbindung fast quantitativ aus. Die abgesaugten Krystalle werden mit Aether gewaschen und nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, worauf sie meist vollständig weiss und rein sind.

Die Krystalle bilden sehr schöne, seidenglänzende, sich fettig anfühlende Schuppen.

Unter Aufschäumen schmilzt das Salz bei 134°.

Stickstoffbestimmung.

0,1846 gr lieferten 12,8 ccm Stickstoff bei 19° und 769 mm Barometerstand.

Berechnet für: Gefunden:

$$\beta - C_{10}H_7AsO\begin{cases} OH\ NH_2 - NH - C_6H_5 \\ OH \end{cases}$$

$N = 7{,}77\ \%$ $N = 8{,}02\ \%$

α-Naphtylarsinsesquisulfid.

$$\begin{matrix} \alpha - C_{10}H_7As = S \\ \qquad\qquad\quad | \ > S \\ \alpha - C_{10}H_8As = S \end{matrix}$$

Dieses Sulfid bildet sich, wenn man in eine konzentrierte ammoniakalische Lösung der α-Naphtylarsinsäure etwa 8 Stunden lang einen kräftigen Schwefelwasserstoffstrom einleitet.

Die entstehende gallertartige Ausscheidung wird durch kräftiges Schütteln, eventl. unter Zusatz von etwas Ammoniak in Lösung gebracht und etwa einen Tag ruhig sich selbst überlassen. Auf Zusatz von Salzsäure zur filtrierten Lösung scheidet sich ein gelbes Pulver ab, das nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol getrocknet wird. Durch Extraktion desselben mit heissem Benzol erreicht man eine Trennung von der grössten Menge des mitgefällten Schwefels. Aus dem Benzol krystallisiert auf Zugabe von absolutem Alkohol das Sulfid aus. Der noch in Lösung befindliche Schwefel, der an der Krystallform leicht erkenntlich ist, wird zum grössten Teil zuerst abgeschieden und kann durch Filtration entfernt werden. Die vollständige Trennung vom Schwefel gestaltet sich etwas umständlich, da sich geringe Mengen im Benzol immer mitlösen, durch öfteres Umkrystallisieren aber doch schliesslich entfernt werden können. Das noch gelblich gefärbte Sesquisulfid wird zur vollständigen Reinigung in Benzol gelöst und einige Zeit mit Tierkohle gekocht und die filtrierte Lösung in heissen absoluten Alkohol eingegossen.

Beim Erkalten krystallisiert das Sulfid in sehr feinen weissen Nädelchen aus.

Das α-Naphtylarsinsesquisulfid schmilzt bei 156°; es ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol und Aether. Durch Zusatz von Salzsäure zur Lösung der gebildeten α-Naphtylsulfarsinsauren Ammons entsteht es durch Abspaltung von Schwefel:

$$C_{10}H_7AsO(OH)_2 + 3H_2S = C_{10}H_7AsS(SNH_4)_2 + 3H_2O$$

$$2C_{10}H_7AsS(SCH_4)_2 + HCl = 4NH_4Cl + (C_{10}H_7As)_2S_3 + 2H_2S + S.$$

Schwefelbestimmung.

0,2075 gr Substanz lieferten 0,2911 gr $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(\alpha\text{-}C_{10}H_7As)_2S_3$	
$S = 19,20\ \%$	$S = 19,26\ \%$

β-Naphtylarsinsesquisulfid.

Das Sesquisulfid der β-Reihe wurde entsprechend der α-Verbindung dargestellt. Nachdem es auf die gleiche Weise gereinigt und umkrystallisiert worden war, bildete es sehr feine, kleine gelblich gefärbte Krystallnädelchen, die bei 135° erweichten und bei 145° schmolzen.

Schwefelbestimmung.

0,1146 gr Substanz gaben 0,1598 gr $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(\beta\text{-}C_{10}H_7As)_2S_3$	
$S = 19,20\ \%$	$S = 19,14\ \%$

α-Nitronaphtylarsinsäure.

Zur Darstellung dieser Nitrosäure wurde die Einwirkung von roter rauchender Salpetersäure auf die α-Naphtylarsinsäure untersucht. Bei Wasserbadtemperatur blieb die Arsinsäure unverändert. Längeres Kochen mit konzentrierter Salpetersäure ergab neben unangegriffener Naphtylarsinsäure einen stickstoffhaltigen Körper, der jedoch keinen konstanten Schmelzpunkt zeigte. Vermutlich hatte sich das Nitrat der Naphtylarsinsäure gebildet, denn wie schon früher Michaëlis und Paetow[1] konstatierten, verhalten

[1]) Ann. 233,90.

sich diese Arsinsäuren starken Mineralsäuren gegenüber wie Basen. Als einzig brauchbare Methode ergab sich nur die Verwendung von Salpeter-Schwefelsäure. Die Nitrierung wurde wie nachstehend beschrieben ausgeführt.

In ein abgekühltes Gemisch von 20 gr konzentrierter Salpetersäure (reine konz. chlorfreie HNO_3 von Kahlbaum) und 25 gr reiner Schwefelsäure wurden in kleinen Portionen 5,0 gr vollständig trockene, reine α-Naphtylarsinsäure unter gutem Umrühren eingetragen. Durch Kühlung mit Eiswasser wurde dafür gesorgt, dass die Temperatur des Nitriergemisches nicht über 15° stieg. Die Naphtylarsinsäure löst sich leicht mit gelber Farbe in der Salpeter-Schwefelsäure auf. Nachdem alle Arsinsäure eingetragen war, wurde noch etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten tropfenweise und unter stetem Umrühren in die 10fache Menge kaltes Wasser gegossen, wodurch die Abscheidung des grössten Teils der Nitrosäure erfolgte. Die ausgeschiedene Säure wird abfiltriert und mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen. Letzterer nimmt bei der Nitrierung gebildete, harzige Nebenprodukte heraus. Die zurückbleibende Säure ist fast rein.

Lässt man das verdünnte Säuregemisch einige Tage stehen, so krystallisiert eine weitere Menge der Nitrosäure in kleinen kugeligen Krystalldrusen aus. Auffällig ist die Härte dieser Krystallaggregate.

Da die Nitrosäure in allen Lösungsmitteln, ausgenommen in Eisessig unlöslich ist, so kann sie nur schwierig umkrystallisiert werden. Durch längeres Kochen mit Eisessig in Lösung gebracht, wird sie durch vorsichtiges Zusetzen von Wasser zur essigsauren Lösung meist in kleinen Krystallen, zuweilen auch in schönen, seidenglänzenden, flachen Nadeln, die sternartig zusammengruppiert sind, ausgeschieden.

Beim Liegen an der Luft, besonders wenn dieselbe Ammoniak enthält, färbt sich die Säure bräunlich.

Die Säure verpufft beim Erhitzen ohne zu schmelzen, unter starker Aufblähung und Hinterlassung einer matten, voluminösen Kohle.

In Alkalien löst sich die Säure mit gelbroter Farbe. Krystallisierte Alkalisalze waren nicht zu erhalten. Die Ausbeute an reiner Nitrosäure betrug etwa 30 % der Theorie.

Stickstoffbestimmung.

0,2762 gr Nitrosäure lieferten 11,5 ccm Stickgas bei 19° und 770 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:
$10_{10}H_6NO_2AsO(OH)_2$.	
N = 4,70 %	N = 4,85 %

β-Nitronaphtylarsinsäure.

β-$C_{10}H_6NO_2AsO(OH)_2$

In analoger Weise wie die vorher beschriebene α-Verbindung wurde auch die β-Nitrosäure hergestellt. Dieselbe zeichnete sich durch grössere Löslichkeit in Eisessig aus und krystallisierte wesentlich besser aus diesem aus. Die β-Nitronaphtylarsinsäure bildete derbe, schwach gelblich gefärbte Krystalle.

Beim Erhitzen verpuffen sie ebenfalls ohne zu schmelzen. Die Ausbeute war eine gleich geringe wie bei der α-Säure.

Kohlen-Wasserstoffbestimmung.

0,0920 gr Substanz ergaben 0,1353 gr CO_2 und 0,0231 gr H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_6NO_2AsO(OH)_2$	
C = 40,40 %	C = 40,10 %
N = 2,69 %	H = 2,78 %

Reduktionsversuche der Nitronaphtylarsinsäure zur Amidonaphtylarsinsäure.

Wie schon im theoretischen Teil dieser Arbeit erwähnt wurde, gelingt es, wenn überhaupt, nur sehr schwierig durch direkte Reduktion zu Amidosäuren zu gelangen. Saure und alkalische Reduktionsmittel bedingen weitgehende Zersetzungen

und scheiden daher aus. Auch die von Bertheim für die Nitrophenylarsinsäure angegebene Reduktionsmethode in methylalkolischer Lösung mit Natriumalmalgam konnte für die Nitronaphtylarsinsäure nicht benutzt werden, da sich intensiv gefärbte Nebenprodukte bildeten, die nicht entfernt werden konnten.

Einzig in Betracht kam die Methode von Thompson und Claisen mit der Verwendung von $FeSO_4$ als Reduktionmittel und die von Bertheim angegebene unter Zuhilfenahme der Sulfarsinsäuren mit nachheriger Entschwefelung.

Versuch I.

Reduktion nach Thompson und Claisen[1]

30,0 gr Nitronaphtylarsinsäure wurden in etwa 20 gr verdünnter Ammoniakflüssigkeit gelöst und die Flüssigkeit langsam in eine heisse Lösung gegossen, die 28,0 gr Eisensulfat in 75,0 gr Wasser enthielt und mit Ammmoniak bis zur Übersättigung versetzt war.

Das Gemisch wurde nun solange auf dem kochenden Wasserbade erwärmt, bis der anfangs schwarze Niederschlag die braunrote Farbe des Eisenoxydes angenommen hatte. Die vom Niederschlag abfiltrierte braungefärbte Lösung der Amidosäure wurde auf dem Wasserbade eingeengt und nach dem Erkalten mit Essigsäure in geringem Ueberschuss versetzt. Durch Zugabe der Essigsäure erfolgte die Abscheidung eines voluminösen, dunkelbraun gefärbten Niederschlages, der abfiltriert und getrocknet zu einer kleinen Menge eines schwarzen Pulvers zusammenschrumpfte. Dasselbe war in verdünnten Mineralsäuren unlöslich, löste sich aber in kaustischen und kohlensauren Alkalien mit schöner weinroter Farbe auf. Zur Entfärbung wurde dasselbe in stark verdünntem Ammoniak gelöst und mehrere Stunden am Rückflusskühler mit Tierkohle gekocht. Obgleich die Lösung etwas heller wurde, konnte eine Entfärbung trotz wiederholter Behandlung mit Tierkohle nicht erreicht werden. Mit Essigsäure wurde aus dem Filtrate ein weinroter flockiger Niederschlag gefällt Den Körper krystalli-

[1]) $R\text{-}NO_2 + Fe(OH)_2 + 4H_2O = R\text{-}NH_2 + 3Fe_2(OH)_6$.

siert zu erhalten gelang erst nach vielen Versuchen. Am zweckmässigten geschah dies aus Methylalkohol, indem die Säure in möglichst wenig Ammoniak gelöst und mit Methylalkohol verdünnt wurde. Durch Zusetzen von Essigsäure in geringem Überschuss wurden aus der alkoholischen Lösung sofort dunkle Flocken abgeschieden, die durch Filtration entfernt wurden. Die rote Lösung wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach einigen Tagen hatten sich klare, rotgefärbte Kryställchen abgeschieden, die teilweise zu Warzen vereinigt an den Gefässwandungen fest sassen Der Schmelzpunkt derselben wurde zu 258° ermittelt.

Die erhaltene Menge war leider so gering, dass eine Analyse nicht gemacht werden konnte.

Versuch II.

An Stelle von wässerigem Ammoniak als Lösungsmittel wurde Barythydrat genommen, im Übrigen aber die gleichen Versuchsbedingungen eingehalten. Das überschüssige Barythydrat wurde mit CO_2 gefällt und mit dem Eisenoxyd abfiltriert. Die Lösung, die nun nur noch Bariumverbindung der Säure enthalten musste, wurde auf etwa die Hälfte eingedampft und vorsichtig mit Essigsäure versetzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde wie bei Versuch I weiter verarbeitet. Die Ausbeute war noch geringer wie beim ersten Versuch, doch hatte die Verwendung von Barytlauge scheinbar den Vorzug, dass nicht so dunkelgefärbte Nebenprodukte entstanden.

Beide Versuche wurden in Bezug auf Temperatur, Konzentration der Lösungen, Länge der Einwirkungsdauer etc. verschiedentlich modifiziert, ohne dass damit ein nennenswerter Erfolg nach irgend einer Richtung hin erzielt wurde.

Versuch III.

Entschwefelung der Amidonaphtylsulfarsinsäure, resp. der Sulfide.

Im Wesentlichen hielt ich mich an die zur Darstellung von Aminoarsinsäuren von Bertheim gegebenen Vorschrift.[1],[2] Zur Überführung der Nitronaphtylarsinsäure in die Amidosulfarsinsäure wurden 5,0 gr derselben in etwa 30—40 ccm Ammoniakflüssigkeit gelöst und während 6 Stunden ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet. Hierauf wurde 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann nochmals 2 - 3 Std. H_2S durchgeleitet, worauf zur Trockne verdampft wurde. Der Rückstand wurde gepulvert und nach den Angaben von Bertheim mit 0,3—0,5 % Salzsäure ausgezogen, um die Sulfide vom überschüssigen Schwefel zu trennen. Die vorliegende Naphtylamidosulfarsinverbindung war jedoch in Säuren vollständig unlöslich und es gelang auch auf keine Weise mit einem organischen Lösungsmittel einen einheitlichen Körper zu isolieren. Wahrscheinlich entstehen Sulfid, Disulfid und Sulfarsinsäure nebeneinander. Es blieb nichts anderes übrig, als den ganzen Rückstand mit konz. Ammoniak und Natronlauge zu behandeln, um so wenigstens einigermassen eine Trennung vom Schwefel zu erzielen. Die filtrierte Lösung wurde hierauf mit viel Natronlauge versetzt und zum Sieden erhitzt. In die kochende Lösung wurde nun so viel Kupfersulfatlösung unter beständigem Umrühren tropfenweise hinzugefügt, bis eine abfiltrierte Probe mit Bleiacetatlösung gekocht keine Bildung von Bleisulfid mehr zeigte. Der Umwandlungsprozess verläuft nach den im theoretischen Teile angegebenen Formeln. Aus dem Filtrate vom Schwefelkupferniederschlag wurde, nach vorheriger Neutralisation, mit Zinkacetat ein schmutzigrötlicher, sehr voluminöser Köper gefällt, der theoretisch aminonaphtylarsinsaures Zink sein musste. Abgesaugt, wurde dasselbe mit 10 % Sodalösung zerlegt und aus dem Filtrate die reine Säure mit Essigsäure abgeschieden. Wie die bei den ersten Versuchen erhaltene Säure war auch diese rot gefärbt und die Ausbeute nicht wesentlich grösser.

[1]) Berichte 41,1656 — A. Bertheim.
[2]) D. R. P. 206, 344, Kl. 129.

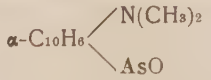
Drei weitere gleiche Versuche ergaben dasselbe Resultat. Zum Umkrystallisieren wurde wieder methylalkoholische Ammoniaklösung benutzt, hergestellt durch Einleiten von NH_3-Gas in Methylalkohol. Auf Essigsäurezusatz wurde auch hier zuerst ein roter flockiger Farbstoff abgeschieden, der durch Filtration entfernt wurde. Nach längerem Stehen krystallisierte eine kleine Menge der vermutlichen Säure in feinen, rotgefärbten Nädelchen aus. Tierkohle wirkte nur sehr wenig entfärbend auf den Körper ein. Der Schmelzpunkt desselben wurde, übereinstimmend mit der Säure aus den ersten Versuchen, zu 258—259° bestimmt.

Weitere Versuche zur Herstellung einer grösseren Menge von Amidonaphtylarsinsäure konnte nicht mehr unternommen werden, da das teure und viel Zeit in Anspruch nehmende Ausgangsmaterial verbraucht war. Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist anzunehmen, dass der erhaltene Körper die gewünschte Amidonaphtylarsinsäure war, da derselbe ausgesprochenen Säurecharakter besass, stickstoffhaltig, aber nicht mehr explosiv war und wesentlich höher schmolz, wie die nicht amidierte Säure. Es muss späteren Arbeiten vorbehalten bleiben, vollständige Aufklärung über diese Säure zu schaffen.

A. Michaelis gelang es schon vor Jahren alkylierte Amidoarsinsäuren leicht und in verhältnismässig guter Ausbeute zu erhalten. Die von genanntem Forscher angegebene Methode wurde zur Darstellung der Amidonaphtylarsinoxyde benutzt. Ich fand auch hier, die schon oft gemachte Beobachtung bestätigt, dass die Naphtylverbindungen weit schwieriger zu erhalten waren, wie die entsprechenden Benzolderivate.

Wie schon im theoretischen Teile angeführt, ist es vorteilhafter die zur Verwendung kommenden Amide selbst frisch herzustellen, da hierdurch die Ausbeute an Oxyden eine bessere wird.

Dimethylamido-α-naphtylarsenoxyd.



Bringt man 10,0 gr frisch destilliertes α-Dimethylnaphtylamin mit 30,0 gr Arsentrichlorid zusammen, so tritt unter lebhafter Erwärmung Rotfärbung des Gemisches ein. Die beiden Komponenten wurden unter öfterem Umschwenken solange am Rückflusskühler auf dem kochenden Wasserbade erhitzt, bis die Flüssigkeit dunkelbraun und ziemlich dickflüssig geworden war. Das Reaktionsprodukt wurde mit der 10fachen Menge Eiswasser gut verrührt und die hierbei ausgeschiedene arsenige Säure abfiltriert. Das Filtrat wurde mit reiner konz. Natronlauge stark alkalisch gemacht, so dass sich der anfangs entstehende weisse Niederschlag fast gänzlich wieder auflöste. Überlässt man das Gemisch einige Zeit der Ruhe, so scheidet sich an der Oberfläche das nicht in Reaktion getretene Dimethylnaphtylamin ölig ab. Durch Filtration wird die grösste Menge desselben entfernt und die letzten Anteile mit Aether ausgeschüttelt. Die nun vollständig klare Flüssigkeit enthält das Dimethylamido-α-naphtylarsinoxyd in alkalischer Lösung. Zur Abscheidung desselben versetzt man das Filtrat mit einem geringen Überschuss reiner Salzsäure und fällt das Oxyd aus der sauren Lösung mit überschüssigem Natriumkarbonat. Das erhaltene Oxyd war ein hellrötliches, amorphes Pulver, das sich beim Liegen an der Luft dunkler färbte. Zur Reinigung wurde es in das Chlorid übergeführt, und nochmals mit Sodalösung abgeschieden.

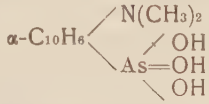
Das α-Naphtylamidoarsenoxyd ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, verd. Säuren, schwerer in Aether und konz. Alkohol; unlöslich in Petroläther. Die Ausbeute betrug höchstens 2%. Schmelzpunkt 123°.

Stickstoffbestimmung.

0,1067 gr Substanz lieferten bei 18° C und 762 mm Barometerstand 5,1 ccm Stickgas.

Berechnet für:	Gefunden:
α-$C_{10}H_6N(CH_3)_2AsO$.	
N = 5,36 %	N = 5,52 %

Dimethylamido-α-naphtylarsinsäure.



Suspendiert man Dimethylamidonaphtylarsinoxyd in Natronlauge und gibt tropfenweise konz. H_2O_2 zu, so tritt unter heftiger Reaktion Bildung der Säure und Lösung ein.

$$C_{10}H_6N(CH_3)_2AsO + H_2O_2 = C_{10}H_6N(CH_3)_2AsO(OH)_2;$$

Ist die Reaktion in der Hauptsache beendet, so fügt man noch einige Tropfen überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd zu und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird die Arsinsäure mit Essigsäure ausgeschieden.

In Wasser und Alkohol war dieselbe unlöslich, löslich in kochendem Eisessig. Wurde diese Lösung mit Wasser oder Alkohol versetzt, so schied sich die Säure in feinen, glänzendweissen Nadeln aus. Beim längeren Aufbewahren nahmen die Krystalle einen blassrötlichen Schein an. Die Dimethyl-α-naphtylarsinsäure schmilzt unter Aufschäumen bei 193—195°.

Stickstoffbestimmung.

0,0868 gr Substanz ergaben 3,7 ccm Stickgas bei 21° C und einem Barometerstand von 756 mm.

Berechnet für:	Gefunden:
α-$C_{10}H_6N(CH_3)_2AsO(OH)_2$	
N = 4,74 %	N = 4,82 %

Dimethylamido-β-naphtylarsinoxyd.

β-$C_{10}H_6N(CH_3)_2AsO$.

Unter den gleichen Versuchsbedingungen wurde auch das vorliegende β-Oxyd erhalten. Die Lösung des β-Dimethylnaph-

tylamins erfolgte unter Selbsterwärmung mit schöner dunkelgrüner Farbe. Beim Erhitzen wird das Reaktionsprodukt rötlich, schliesslich dunkelbraun Die Ausbeute war eine bessere wie bei der entsprechenden α-Verbindung und betrug etwa 6 gr Oxyd aus 10 gr angewandtem β-Dimethylnaphtylamin.

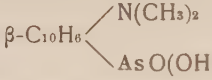
Abweichend vom α-Dimethylnaphtylarsinoxyd konnte das β-Oxyd durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Petroläther bequem gereinigt werden, auch schied es sich dann mehr körnig-krystallinisch ab. Das durch Fällen aus Chloroform erhaltene Produkt war von gelblichweisser Farbe und schmolz bei 128°.

Stickstoffbestimmung.

0,2588 gr Substanz lieferten 13,2 ccm Stickgas bei 20° C und 749,5 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:
β-$C_{10}H_6C(CH_3)_2AsO$	
N = 5,36 %	N = 5,77 %

Dimethylamido-β-naphtylarsinsäure.



Durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung wurde die β-Säure genau so dargestellt, wie die α-Dimethylamidonaphtylarsinsäure. Beim Ansäuren der alkalischen Lösung fällt dieselbe als bräunlich-graues Pulver aus, das sich in kochendem Eisessig löst und aus diesem beim Erkalten in kleinen, harten, glänzend-braunen Kryställchen abgeschieden wird. Die grösste Menge der Säure wird jedoch vom Eisessig in Lösung gehalten. Weit schöner erhält man sie durch Krystallisation aus ammoniakalischen Methylalkohol auf Zusatz von Essigsäure. Zu diesem Zweck übergiesst man die Rohsäure mit Methylalkohol und gibt soviel conc. Ammoniak zu, wie eben zur Lösung nötig ist. Hierbei scheidet sich meist etwas Ammoniumsalz aus, das aber durch gelindes Erhitzen wieder in Lösung gebracht wird. Alsdann fügt man

Essigsäure in mässigem Überschuss zu und kocht einmal auf. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in sehr schönen, glänzenden, bräunlichen Krystallen fast quantitativ aus. Durch nochmaliges Lösen in ammoniakal. Methylalkohol und Behandeln mit Tierkohle erhält man die Säure in schönen, nur wenig gelblich gefärbten, glänzenden Blättchen. In wässerigen Ammoniak und Alkalien löst sich die Dimethylamido-β-naphtylarsinsäure mit schöner blauer Fluorescenz. Die Säure schmilzt unter Aufschäumen bei 310°, während schon bei 270° eine Bräunung eintritt.

Stickstoffbestimmung.

0,2159 gr Substanz lieferten 9,4 ccm Stickgas bei 22° C und 755 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:
β-$C_{10}H_6N(CH_3)_2AsO(OH)_2$	
N = 4,74 %	N = 4,89 %

III.

Ueber α- und β-Trinaphtylarsin.

α-Trinaphtylarsin.

Abweichend von den seitherigen Methoden[1] wurde von mir die Grignard'sche Synthese zur Darstellung dieser tertiären Arsine benutzt. Die für die Ausführung der Versuche zweckmässige Apparatur ist eingangs des experimentellen Teiles dieser Arbeit schon genau beschrieben. Da die Bromnaphtaline ohnehin schon schwieriger mit Magnesium reagieren, ist auf Fernhaltung jeglicher Feuchtigkeit besonders zu achten.

20,7 gr α-Bromnaphtalin wurden in etwa 40 ccm absolut trockenem Äther gelöst und mit 2,5 gr trockenen Magnesiumspähnen in Reaktion gebracht. Zur Einleitung der Reaktion ist es nötig eine Spur Jod zuzusetzen und den Kolben einige Zeit in heisses Wasser zu tauchen. Ist dieselbe im Gange, so hört man mit dem Erwärmen auf und fängt erst wieder gegen Ende des Prozesses damit an. Findet keine Einwirkung mehr

[1]) Michaelis & Reese, Berl. Ber. 15, 1610.

statt, so wird die Lösung durch Einsetzen des Kolbens in Kältemischung gut gekühlt. Den Schütteltrichter hat man inzwishhen mit einer Lösung von 6,0 gr Arsentrichlorid in 50 ccm Äther beschickt. Unter beständigem Umrühren lässt man nun die ätherische Lösung zutropfen. Jeder einfallende Tropfen verursacht eine heftige, mit Aufzischen begleitete Reaktion. Nachdem dieselbe beendet ist, lässt man den Kolben noch ca. 2 Stunden im Eiswasser stehen und zerlegt dann das Einwirkungsprodukt durch hineinwerfen von Eisstückchen unter Zugabe von Chlorammoniumlösung. Die conc. Lösung des Arsins wird durch Zusatz von etwa 150 ccm Aether verdünnt und das Ganze in einen Scheidetrichter gebracht.

Zeigt sich an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine starke Emulsion, so kann dieselbe meist durch Zusatz einiger ccm. verdünnter Salzsäure beseitigt werden. Die wässerige Schicht lässt man nun ablaufen, und verdunstet den Aether nach dem Filtrieren

Das α-Trinaphtylarsin scheidet sich alsbald in schönen, etwas gelblich gefärbten, dicken rhombischen Täfelchen aus. In sehr schönen, vollständig farblosen, lichtbrechenden Nadeln erhält man die Verbindung, wenn man dieselbe in Chloroform löst, und die heisse Lösung in heissen Alkohol eingiesst. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert fast alles Trinaphtylarsin in der bezeichneten Form aus.

Die letzten Anteile des Arsins aus der ursprünglichen ätherischen Lösung sind durch ein öliges Nebenprodukt verunreinigt, doch gelingt es leicht auf die oben beschriebene Art eine weitere Menge reinen Trinaphtylarsins daraus zu gewinnen.

Die Ausbeute betrug etwa 80% der Theorie, während Büschler[1] nach der alten, ausserdem viel längere Zeit in Anspruch nehmenden Methode nur etwa 20% erhalten hatte. Das erhaltene α-Trinaphtylarsin schmolz, wie auch Büschler angibt, bei 252°.

[1]) Ann. 321, 242 u. Inaug.-Dissert. Rostock, 1893.

β-Trinaphtylarsin.

$(\beta\text{-}C_{10}H_7)_3As$

Das zu dieser Verbindung nötigte β-Bromnaphtalin stellte ich mir aus β-Naphtol und Phosphortribromid selbst her, da das im Handel erhältliche Produkt unverhältnismässig teurer ist.

Nach dem Reinigen im Wasserdampfstrom wurde es noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen, blendend weissen Krystallschuppen schmolzen bei 57°. Vor der Verwendung zur Synthese wurde es noch zwei Tage über Schwefelsäure im evakuierten Exsiccator getrocknet.

Das β-Bromnaphtalin ist mit Magnesium noch schwieriger in Reaktion zu bringen wie das α-Bromid und es bedarf längeres Erhitzen auf dem Wasserbade bis dieselbe eintritt.

Ist die Bildung des Magnesiumbromnaphtalins vollendet, so wird im Übrigen genau wie bei der α-Verbindung weiter verfahren.

Die ersten Anteile des β-Trinaphtylarsins, die aus der ätherischen Lösung erhalten werden sind schon fast vollkommen rein

Besonders schön erhält man das Arsin durch Lösen in Benzol und Eingiessen der Lösung in Methylalkohol. Eine etwa entstehende Trübung wird mit etwas Benzol beseitigt. Die Kristallisation erfolgt nach einiger Zeit in glänzend-weissen Blättchen. Aus dem öligen Nebenprodukte gewinnt man durch Fällen mit Petroläther noch eine ansehnliche Menge tertiären Arsins, das wie angeführt weiter gereinigt wird. Die Ausbeute an vollkommen reinem β-Trinaphtylarsin betrug etwa 60 % der berechneten. Den Vorteil, den die Grignard'sche Synthese bietet tritt hier besonders hervor, da man ohne Schwierigkeit zu einem reinen Produkt kommt. Büschler[1] musste zur Reindarstellung des Arsins erst die Quecksilberdoppelverbindung herstellen und diese mit H_2S zerlegen. Das β-Trinaghthylarsinzeigte den von gen. Autor ermittelten Schmelzpunkt, 165°.

Entsprechend dem Bestreben des 3 wertigen Arsens in das 5 wertige überzugehen, zeigten beide Trinaphtylarsine grosse

Neigung Halogene zu addieren. Die beiden Dibromide wurden schon von Büschler[2] herzustellen versucht, sind von ihm aber nur schwierig und nicht analysenrein erhalten worden. Das α-Oxybromid beschreibt er als braune Krystalle. Die Halogenderivate der beiden Trinaphtylarsine sind durch die folgenden Verbindungen ergänzt werden. Alle Halogenverbindungen dieser Arsine verlieren schon beim Kochen mit Alkohol nach und nach alles Halogen. Auch sind sie gegen die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit zu schützen.

α-Trinaphtylarsindichlorid.

$(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_3AsCl_2$

Leitet man in eine Lösung des Trinaphtylarsins in trocknem Tetrachlorkohlenstoff sorgfältig getrocknetes Chlorgas ein, so wird dasselbe unter Erwärmung addiert und das Dichlorid zum grössten Teil als weisses flockiges Pulver abgeschieden. Zur Entfernung des überschüssigen Chlorgases wird an der Saugpumpe ein Strom trockener Kohlensäure durchgesaugt. Das ausgeschiedene Dichlorid wird möglichst schnell abgenutscht und mit Tetrachlorkohlenstoff gut gewaschen Beim Stehen der abgesaugten Tetrachlorkohlenstofflösung im verschlossenen Gefäss scheiden sich noch weitere Mengen Dichlorid aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Das so erhaltene α-Trinaphtylarsindichlorid ist ein blendend weisses Pulver. Bei 164° erweichend, schmilzt es bei 189° unter Gasentwicklung.

Chlorbestimmung.

0,1572 gr Substanz ergaben 0,0862 gr AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_3AsCl_2$	
Cl = 13,47 %	Cl = 13,54 %

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1893 u. Ann. 321, 246
„ „ „ u. „ „ 242.

α-Trinaphtylarsinoxychlorid.

$$(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_3\,As\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}$$

Lösst man das Dichlorid in Benzol oder Chloroform und fügt einige ccm gewöhnlichen Alkohol zu, so scheidet sich nach einiger Zeit das Oxychlorid in blassgelblichen, zu Warzen vereinigten Nadeln aus. Dasselbe schmilzt bei 177°.

Chlorbestimmung.

0,1486 gr Substanz lieferten 0,0404 gr AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_3AsOHCl$.	
Cl = 6,98 %	Cl = 6,72 %

β-Trinaphtylarsinchlorid.

$(\beta\text{-}C_{10}H_7)_3AsCl_2$.

wurde analog der α-Verbindung erhalten. Dieselbe stellte ein mehr körnig-krystallinisches, schwach gelbliches Pulver dar, das bei 257° schmolz.

Chlorbestimmung.

0.2174 gr Substanz lieferten 0,1147 gr AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$(\beta\text{-}C_{10}H_7)_3AsCl_2$.	
Cl = 13,48 %	Cl = 13,05 %

β-Trinaphtylarsinoxychlorid.

$$(\beta\text{-}C_{10}H_7)_3As\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}$$

Aus einer Lösung des Dichlorides in Chloroform, das mit etwas Alkohol versetzt ist, krystallisiert beim Verdunsten, oder besser noch durch Überschichten mit Aether, das Oxychlorid in blassgelblichen Krystalldrusen aus. Es schmilzt bei 266°.

Chlorbestimmung.

0,0964 gr Substanz ergaben 0,0266 gr Chlorsilber.

[1]) Büschler, Inaug.-Dissert. Rostock 1893.

Berechnet für:	Gefunden:
$(\beta\text{-}C_{10}H_7)_3As \cdot ClOH$	
$Cl = 6{,}98\ \%$	$Cl = 6{,}82\ \%$

α-Trinaphtylarsindibromid.

$(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_3\ AsBr_2$.

Büschler[1] beschreibt dieses Arsindibromid als braune, schmierige Masse, die sich nach seinen Angaben nicht fest und analysenrein erhalten lässt. Das Misslingen seines Versuches lag lediglich an der Verwendung von Benzol als Lösungsmittel. Zur Lösung des Trinaphtylarsins kommt einzig trockener Tetrachlorkohlenstoff in Betracht. Zweckmässig ist es auch das Brom nicht direkt flüssig zuzugeben, sondern einen mit Bromdampf beladenen CO_2-Strom durch die Lösung zu leiten. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass sorgfältig getrocknete Kohlensäure durch ein U-Rohr geschickt wurde, welches etwas mehr wie die berechnete Menge Brom enthielt. Vom U-Rohr aus führte ein Glasrohr in die Lösung des Trinaphtylarsins, die sich in einem engen Glaszylinder befand. Auf diese Weise wurde der Weg, den das Brom durch die Lösung zu machen hatte beträchtlich vergrössert, wodurch eine vollständige Absorption erreicht wurde. Die Ausscheidung des Dibromides begann schon beim Übergehen der ersten Anteile des Bromes. Nachdem alles Brom übergetrieben war, wurde der Kohlensäurestrom noch einige Zeit lebhaft durch die Lösung geschickt, um nicht absorbiertes Brom zu entfernen. Nach dem Abnutschen wurde das Reaktionsprodukt gut mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und einige Zeit über Chlorkalkium im evakuierten Exsikkator getrocknet. Das α-Trinaphtylarsindibromid war ein zitronengelbes, feines Pulver, das beim Reiben mit einem Horn- oder Glasspatel stark elektrisch wurde. Umkrystallisiert konnte das Dibromid nicht werden. Bei 125° fing es an zu erweichen und war bei 138° geschmolzen.

Brombestimmung.

0,2152 gr Substanz gaben 0,1368 gr Bromsilber.

Berechnet für:	Gefunden:
$(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_3AsBr_2$	
Br = 25,97 %	Br = 27,04 %

α-Trinaphtylarsinoxybromid.

$$(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_3As\begin{matrix}Br\\OH.\end{matrix}$$

Dieses Oxybromid erhielt ich nach den Angaben von Michaelis und Büschler[1] Büschler charakterisiert es als braungefärbte Krystalle, die bei 155° schmelzen. Das von mir hergestellte Präparat zeigte nur einen schwach rötlichen Anflug und schmolz 6° höher — Schmelzpunkt 161°.

Brombestimmung.

0,1854 gr Substanz lieferten 0,0622 gr AgBr.

Berechnet für:	Gefunden:
$(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2AsOHBr.$	
Br = 14,46 %	Br = 14,27 %

β-Trinaphtylarsindibromid.

$(\beta\text{-}C_{10}H_7)_2AsBr_2$

wurde ganz entsprechend der α-Dibromidverbindung erhalten. Es ist, entgegen den Angaben von Büschler,[1] ein krystallinisches, orangegelbes Pulver, das zwischen 112—115° schmilzt.

Brombestimmung.

0,2686 gr Dibromid lieferten 0,1672 gr AgBr.

Berechnet für:	Gefunden:
$(\beta\text{-}C_{10}H_7)_3AsBr_2$	
Br = 25,97 %	Br = 26,47 %

[1]) Annalen 321, 243.

β-Trinaphtylarsinoxybromid.

$$(\beta\text{-}C_{10}H_7)_3As\begin{matrix}Br\\OH\end{matrix}$$

Nimmt man anstatt Tetrachlorkohlenstoff, alkoholhaltiges Benzol oder Chloroform als Lösungsmittel und fügt die berechnete Menge Brom zu, so erhält man das betreffende Oxybromid. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung scheidet sich das $(\beta\text{-}C_{10}H_7)_3AsOHBr$ in zart-orangegelben Nadeln, die zu Drusen vereinigt sind aus. Schmelzpunkt 241°.

Brombestimmung.

0,2184 gr Substanz lieferten 0,0738 gr Bromsilber.

Berechnet für:	Gefunden:
$(\beta\text{-}C_{10}H_7)_3AsOHBr$.	
Br = 14,46 %	Br = 14,37

Versuche

die Trinaphtylarsine mit Chloressigsäure, Chloraceton, Bromacetophenon und Alkyljodiden in Reaktion zu bringen, (Annalen 321, 246) verliefen ergebnislos.

---

[1]) Annalen 321, 247.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Anregung von Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Michaelis, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank für seine liebenswürdige Unterstützung auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 19. Juli 1880 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Wilhelm Hoelzer und dessen Ehefrau Margarethe, geb. Grüninger, in Butzbach in Hessen geboren.

Ich besuchte die grossherzogliche Realschule meiner Vaterstadt und verliess genannte Anstalt nach Erlangung der Primareife um mich dem Apothekerberuf zuzuwenden. Die pharmazeutische Vorprüfung bestand ich im Jahre 1899 in Wiesbaden. Nach vierjähriger Konditionszeit im In- und Auslande bezog ich die Universität Rostock und bestand daselbst 1904 das Staatsexamen als Apotheker. Hieran anschliessend wurden die nachfolgenden Semester dem Studium der Chemie und Naturwissenschaften gewidmet und die Verbandsprüfung für Chemiker abgelegt. Nach Ablauf des staatlich vorgeschriebenen 9. Studiensemesters bestand ich die Staatsprüfung für Nahrungsmittelchemiker, Sommersemester 1907. In den folgenden Semestern brachte ich, neben zoologischen Studien, meine Dissertationsarbeit zum Abschluss und wurde am 29. Juli 1910 zum Dr. phil. promoviert.

Rostock, April 1911.

G. Th. Karl Hoelzer.